

Computersimulation der Protonenentladung an elektrokatalytischen Platinoberflächen in wässrigen Lösungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von
Johannes Wiebe
geboren in Omsk

Institut für Theoretische Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2012 bis Mai 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Eckhard Spohr am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Disputationstermin: 15.10.2015

Gutachter:	Prof. Dr. E. Spohr
	Prof. Dr. G. Jansen
Vorsitzender:	Prof. Dr. E. Hasselbrink

Danksagungen

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Eckhard Spohr für das interessante und ergiebige Forschungsthema, die vielfältigen Diskussionen und die wissenschaftliche Freiheit.

Prof. Dr. Georg Jansen danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Allen ehemaligen Kollegen danke ich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die netten Gespräche.

Bei Hendrik Eilken, Mehmet Ilhan und Gabriel Marchand besonders für die häufige Hilfestellung bei Programmier- und Kompilierproblemen.

Den aktuellen Kollegen danke ich für die gute Stimmung die sie in die Arbeitsgruppe einbrachten und bringen.

Torsten de Montigny für seine unkomplizierte Hilfestellung bei jeglichen Computerproblemen.

Michael Wessel danke ich sehr für die schnelle und kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die stetige Unterstützung und bei Liane Lorbeer für ihre geduldige Motivation und Inspiration, die wiederholte Durchsicht dieser Arbeit und ihr allzeit offenes Ohr bei spontanem Diskussionsbedarf herzlich bedanken.

Leonard: "Sheldon, we have to do this."

Sheldon: "No, we don't. We have to take in nourishment, expel waste, and inhale enough oxygen to keep our cells from dying. Everything else is optional."

(Sheldon in "The Big Bang Theory", 2007)

1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Volmer-Reaktion, der erste Schritt der Wasserstoffentstehungsreaktion, in wässrigen Lösungen an geladenen Platinelektroden mit Hilfe von Molekulardynamiksimulationen unter Verwendung von reaktiven Kraftfeldern behandelt. Sowohl die atomaren Wechselwirkungen der klassischen Teilchen, als auch die des dynamisch wechselnden Zundelclusters werden durch Potentialkräfte abgebildet. Der verwendete EVB (Empirical Valence Bond) Ansatz ermöglicht dynamisches Brechen und Neubilden von Atombindungen zur Modellierung der strukturellen Diffusion des Grotthuss Mechanismus und der elektrochemischen Entladung eines Protons an der Metalloberfläche. Dabei werden zwei empirische Valenzzustände für den Austausch von Wasserstoffatomen innerhalb des Protonenclusters (H_5O_2^+) verwendet und sieben Zustände, um die Wechselwirkung mit der elektrokatalytischen Oberfläche darzustellen und die Entladung des Protons zu ermöglichen. Diese vereinfachte Herangehensweise ermöglicht ein statistisch aussagekräftiges Sampling der Volmer-Reaktion.

Es kann gezeigt werden, dass bis zu vier disjunkte atomare Reaktionsmechanismen auftreten können, nach denen die Entladung stattfinden kann. Entladungsreaktionen können demnach aus der ersten Kontaktschicht des Wassers oder der zweiten Wasserschicht erfolgen. Bei Entladungen aus der ersten Kontaktschicht liegt der Zundelkomplex in einer koplanaren Orientierung vor, während bei Entladungen aus der zweiten Schicht eine oberflächennormale Ausrichtung vorliegt, durch die eine besonders schnelle Entladung möglich wird. Die verschiedenen Mechanismen tragen in verschiedenen Systemen zu unterschiedlichen Teilen zur Gesamtentladezeit bei.

Neben den atomaren Reaktionsmechanismen wird der Einfluss von Elektrolyten und Oberflächenladungsdefekten auf die Volmer Reaktion untersucht und anhand des hier eingeführten Begriffes der "scheinbaren" Triebkraft klassifiziert. Diese scheinbare Triebkraft ist zu unterscheiden von der elektrostatischen Triebkraft der Oberfläche und ist ein Maß für den Antrieb in den ersten ein bis zwei Wasserschichten. Sie ist maßgeblich für die Geschwindigkeit der Entladungsreaktion und bestimmt welche Reaktionsmechanismen möglich sind. Elektrolytlösungen bewirken im Allgemeinen eine Retardierung des Transportes zur Oberfläche, jedoch weisen sie die gleichen Entlademechanismen auf wie Referenzsysteme mit reinem Wasser. Ladungsdefekte in Form von adsorbierten Anionen hingegen fördern den Transport zur Oberfläche, während sie gleichzeitig die Entladungsreaktion stark verlangsamen und die Zahl der möglichen Reaktionswege reduzieren.

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	i
2. Einleitung	1
3. Theoretische Grundlagen	4
3.1. Der Grotthuss Mechanismus	4
3.2. EVB-Modell	7
3.3. Unterpotential Adsorption von Wasserstoff	10
3.4. Wasserstruktur auf elektrokatalytischen Oberflächen	11
3.5. Einfluss von Ionen auf die Wasserstoffentstehungsreaktion	13
3.6. Protonenentladungen an Platin, bisheriger Kenntnisstand	15
3.7. Grundzüge der Festkörperphysik	17
4. Systemwahl und -Eigenschaften	19
5. Lösungseigenschaften	24
5.1. Wasserdipolmoment im Bulk	24
5.2. Dichteprofil	27
5.3. Struktur der Wasserkontaktschichten	34
5.4. Struktur der unspezifisch adsorbierten Na^+ -Ionen	38
5.5. Wasserverteilung bei Oberflächendefekten	43
5.6. Dipolverteilung an der Oberfläche	45
5.7. Zusammenfassung	48
6. Untersuchungen zum Protonenkomplex	50
6.1. Dynamik der Reaktionskoordinate	50
6.1.1. Reines Wasser	50
6.1.2. Elektrolyte	60
6.1.3. Oberflächendefekte	69
6.1.4. Diskussion zum Begriff der Triebkraft	74
6.2. Dynamik der Zundelorientierung	75

6.3.	Hydratation des Reaktionsclusters	78
6.4.	Autokorrelationen des Reaktionsclusters relativ zum Entladezeitpunkt . . .	82
6.4.1.	Pikosekundenskala	84
6.4.2.	Femtosekundenskala	91
6.4.3.	Subfemtosekundenskala	96
6.4.4.	Entladungszentren	101
6.4.5.	Zusammenfassung	103
6.5.	Geometrische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen	105
6.5.1.	Protonendichteprofil zum Entladezeitpunkt	105
6.5.2.	Laterale Entladungsverteilung auf der Oberfläche	108
6.5.3.	Orientierung des Reaktionsclusters zum Entladezeitpunkt	109
6.5.4.	O ₂ Diskontinuität	112
6.5.5.	Entladungsmediator	115
6.5.6.	Zusammenfassung	122
7.	Diskussion	123
A.	Anhang	129
A.1.	Speicherorte	129
B.	Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

3.1. Typische Verteilung der Reaktionskoordinate q eines Zundelions	5
3.2. Einzelentladungstrajektorien	15
3.3. Mittlere EVB-Koeffizienten vor der Entladung	16
4.1. Systemaufbau	19
4.2. Bulkdichten von Wasser im Vergleich	21
5.1. Mittlere z-Dipolverteilung des Bulk-Wassers	24
5.2. Mittlerer z-Dipol des Bulk-Wassers gegen Oberflächenladungsdichte	25
5.3. Mittlerer z-Dipol des Bulk-Wassers gegen Gesamtoberflächenladungsdichte	25
5.4. Mittlerer z-Dipol des Bulk-Wassers gegen die Ionenanzahl	26
5.5. Dichteverteilung von Ow und Hw gegen Entfernung zur Oberfläche	27
5.6. Wasserstoffverteilungen für verschiedene Oberflächenladungsdichten	28
5.7. Wasserstoffverteilung für verschiedene Elektrolytkonzentrationen	29
5.8. Sauerstoffverteilungen für verschiedene Elektrolytkonzentrationen	29
5.9. Sauerstoffverteilungen für verschiedene Einzelionenelektrolyte	30
5.10. Wasserstoffverteilungen für verschiedene Einzelionenelektrolyte	31
5.11. Ionendichteverteilungen gegen die Entfernung zur Oberfläche für Einzelio- nenelektrolyte	32
5.12. Sauerstoffprofil für variierte Zusammensetzungen der Gesamtoberflächen- ladungsdichten	33
5.13. Sauerstoffverteilung lateral zur Platinoberfläche	34
5.14. Mittlere Adsorptionsdistanz von Ow lateral zur Oberfläche	35
5.15. Laterale Verteilung und mittlere Entfernung von Ow in zweiter Wasserschicht	35
5.16. Laterale Verteilung und mittlere Entfernung von Hw in erster Wasserschicht	36
5.17. Laterale Verteilung und mittlere Entfernung von Hw in zweiter Wasserschicht	37
5.18. Laterale Verteilungen von unspezifisch adsorbierten Na^+ -Ionen	39
5.19. Na-Na 2D-RDF für verschiedene Elektrolyte	40
5.20. Na-Ow 2D-RDF für verschiedene Elektrolyte	40
5.21. Bedingte laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von adsorbierten Kationen	41

5.22. Bedingte laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Ow in der Kontaktschicht	42
5.23. Bedingte laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von HM in der Kontaktschicht	42
5.24. Einfluss von 2 Ladungsdefekten auf die Verteilung der Kontaktschicht . . .	44
5.25. Einfluss von 4 Ladungsdefekten auf die Verteilung der Kontaktschicht . . .	45
5.26. Dipolverteilung der ersten Wasserschicht variiertes Oberflächenladungsdichten	46
5.27. Dipolverteilung der ersten Wasserschicht verschiedener Oberflächenladungszusammensetzungen	47
5.28. Dipolverteilung der ersten Wasserschicht verschiedener Elektrolyte	48
6.1. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand verschiedener Oberflächenladungsdichten	51
6.2. Aufenthaltsort des Protons bei verschiedenen Oberflächenladungsdichten . .	52
6.3. Relative Anzahl nicht entladener Trajektorien verschiedener Oberflächenladungsdichten	53
6.4. Verteilung der Entladezeiten verschiedener Oberflächenladungsdichten . . .	54
6.5. Gemittelte Entladezeit gegen Oberflächenladungsdichte	55
6.6. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand relativ zum Entladepunkt verschiedener Oberflächenladungsdichten	56
6.7. Aufenthaltsort des Protons relativ zum Entladepunkt verschiedener Oberflächenladungsdichten	57
6.8. Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons relativ zum Entladepunkt verschiedener Oberflächenladungsdichten	58
6.9. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand verschiedener Elektrolyte	60
6.10. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand verschiedener Einzelionenelektrolyte	61
6.11. Relative Anzahl nicht entladener Trajektorien verschiedener Elektrolyte . .	62
6.12. Gemittelte Entladezeit gegen Anzahl gelöster Ionen	63
6.13. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand relativ zum Entladepunkt verschiedener Elektrolyte	64
6.14. Aufenthaltsort des Protons relativ zum Entladepunkt verschiedener Elektrolyte	65
6.15. Fit der Reaktionskoordinate für Elektrolytsysteme mit geringer Konzentration	67
6.16. Fit der Reaktionskoordinate für Elektrolytsysteme mit hoher Konzentration	68

6.17. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	69
6.18. Gemittelte Entladezeit verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	70
6.19. Relative Anzahl nicht entladener Trajektorien verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	71
6.20. Aufenthaltsort des Protons relativ zum Entladepunkt verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	72
6.21. Mittlerer Protonen-Oberflächen-Abstand relativ zum Entladepunkt verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	73
6.22. Zeitlicher Verlauf von $\langle\phi\rangle$ relativ zum Entladepunkt verschiedener Oberflächenladungsdichten	75
6.23. Zeitlicher Verlauf von $\langle\phi\rangle$ relativ zum Entladepunkt bei Ladungsdefekten .	76
6.24. Zeitlicher Verlauf von $\langle\phi\rangle$ relativ zum Entladepunkt verschiedener Elektrolyte	77
6.25. Wasserstoffbrückenanzahl verschiedener Oberflächenladungsdichten	79
6.26. Wasserstoffbrückenanzahl verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung	80
6.27. Wasserstoffbrückenanzahl verschiedener Elektrolyte	81
6.28. Korrelationsfunktion von O1 und O2 verschiedener Oberflächenladungsdichten	84
6.29. Korrelationsfunktion von HM und HB verschiedener Oberflächenladungsdichten	85
6.30. Korrelationsfunktionen für Elektrolyte mit 5 Na ⁺ - und 5 Cl ⁻ -Ionen	86
6.31. Korrelationsfunktion für nichtstöchiometrische Systeme	88
6.32. Korrelationsfunktion für Systeme mit einer und zwei Cl _{ads} ⁻	89
6.33. Korrelationsfunktion für Systeme mit vier Cl _{ads} ⁻	90
6.34. Femtosekundenkorrelation von O1 verschiedener Oberflächenladungsdichten	92
6.35. Femtosekundenkorrelation von O2 verschiedener Elektrolytkonzentrationen	93
6.36. Femtosekundenkorrelation von HM verschiedener Elektrolytkonzentrationen	94
6.37. Femtosekundenkorrelation von O1 verschiedener Zusammensetzung der Oberflächenladung	95
6.38. Korrelationsdiskontinuität von HM und HB für reines Wasser	97
6.39. Korrelationsdiskontinuität von HM und HB verschiedener Elektrolyte . . .	98
6.40. Korrelationsdiskontinuität von HB verschiedener Elektrolyte	99
6.41. Mittlere Koordinationszahl zwischen HM und den Sauerstoffatomen des Reaktionsclusters	101
6.42. Relative Häufigkeit einer O1-medierten Entladung	102

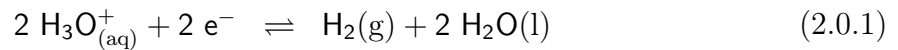
6.43. Dichteverteilung von HM zum Entladezeitpunkt verschiedener Oberflächenladungsichten	105
6.44. Dichteverteilung von HM zum Entladezeitpunkt verschiedener Oberflächenladungszusammensetzungen	106
6.45. Dichteverteilung von HM zum Entladezeitpunkt verschiedener Elektrolyte .	107
6.46. Laterale Verteilung und mittlere Distanz zur Oberfläche von HM zum Entladezeitpunkt	108
6.47. Winkelverteilungen des Reaktionscluster bei verschiedenen Oberflächenladungsichten zum Entladezeitpunkt	109
6.48. Winkelverteilungen des Reaktionscluster bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen zum Entladezeitpunkt	110
6.49. Winkelverteilungen des Reaktionscluster bei verschiedener Einzelionenelektrolytkonzentrationen zum Entladezeitpunkt	111
6.50. Winkelverteilungen des Reaktionscluster bei verschiedenen Zusammensetzungen der Oberflächenladung	111
6.51. Verteilung von O2 und HM kurz vor und zum Entladezeitpunkt	113
6.52. Entfernungsverteilung von O1 und HM relativ zu O2	114
6.53. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O2 für Elektrolyte .	114
6.54. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O2 für gelöste Kationen	115
6.55. Entfernungsverteilung von O_{HM} relativ zu O1	116
6.56. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 bei hoher Oberflächenladungsdichte	116
6.57. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 bei mittlerer Oberflächenladungsdichte	117
6.58. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 bei geringer Oberflächenladungsdichte	117
6.59. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 für Elektrolyte .	118
6.60. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 bei kleinen Ladungsdefektkonzentrationen	119
6.61. Entfernungsverteilung von O1, O2 und HM relativ zu O1 für gelöste Kationen	120
6.62. Relative Häufigkeit der Reaktionsmechanismen für reines Wasser und Elektrolyte	121

Tabellenverzeichnis

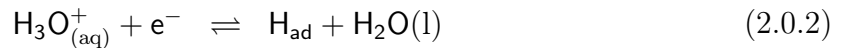
4.1. Übersicht aller untersuchten Systeme	20
4.2. Übersicht des Anteils entladener Trajektorien in Elektrolytsystemen	22
A.1. Verknüpfung der SystemID und der speicherortbestimmenden ID.	130

2. Einleitung

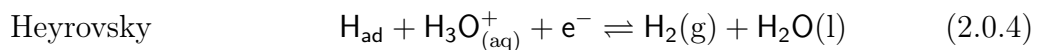
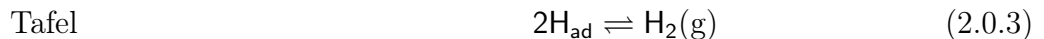
Die Wasserstoffentstehungsreaktion, kurz HER (Hydrogen Evolution Reaction), ist eine der am längsten erforschten elektrokatalytischen Reaktionen [1]. Trotz ihrer einfachen Reaktionsgleichung ist bis zum heutigen Tag nicht alles über sie bekannt. Die Gesamtreaktion lässt sich in saurer wässriger Lösung wie folgt schreiben:



Zwei gelöste Protonenkomplexe (hier Hydroniumionen) rekombinieren zu gasförmigen Wasserstoff und Wasser, welches sich mit der gegebenen Lösung mischt. Diese Reaktion gliedert sich in zwei Teilreaktionen. Erstens die Adsorption von atomarem Wasserstoff aus hydratisierten Hydroniumionen auf der Oberfläche in der sogenannten Volmer-Reaktion:



Zweitens die Rekombination von zwei Wasserstoffatomen zu molekularem Wasserstoff. Hier gibt es zwei alternative Reaktionswege. Entweder reagieren zwei adsorbierte Wasserstoffatome miteinander in der sogenannten Tafel-Reaktion oder ein adsorbiertes Wasserstoffatom reagiert mit einem gelösten Proton in der Nähe der Oberfläche in der Heyrovsky-Reaktion.



Wegen seiner scheinbar einfachen Reaktionsgleichung ist die Wasserstoffentstehungsreaktion eine prototypische Modellreaktion für alle elektrokatalytischen Reaktionen. Aus diesem Grund ist das Verständnis der elementaren Vorgänge dieser Teilreaktionen von großer Bedeutung für das Verständnis der gesamten Elektrochemie.

Das Problem der Modellierung von Protonen in wässriger Lösung liegt in der Austauschbarkeit der beteiligten Teilchen. Generell bewegen sich Protonen, bzw. deren Ladung vorwiegend durch den Grotthuss Mechanismus [2] in einem Wassernetzwerk fort. Auf diese Weise wird nicht das Proton physikalisch in der Lösung transportiert sondern vielmehr

wird die positive Ladung zusammen mit einem Wasserstoffatom von einem Wassermolekül zum nächsten weitergegeben. Dadurch verhalten sich Protonen in der Reaktion nicht wie "klassische" Teilchen. Sie können als einfache Hydroniumionen H_3O^+ oder aber als in größere Cluster delokalisierte Ladungen, etwa dem Zundelion (H_5O_2^+) oder dem Eigenion (H_9O_4^+) [3, 4, 5, 6, 7] vorkommen. Damit öffnet sich eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionspfade, die nicht alle im Detail untersucht werden können. Es liegt somit das Problem der chemischen Bifurkation, wie es in [8] behandelt wird, vor. Bei solchen Bifurkationen sind demnach Selektivität sowie Reaktionskonstanten nicht ohne weiteres aus der Kenntnis des Übergangszustandes abzuleiten. Vielmehr spielen die genaue Form der potentiellen Energielandschaft und die mikroskopischen Startbedingungen des Reaktanten vor der Reaktion eine wichtige Rolle.

Nicht zuletzt ist durch die starke Hydratation des Protons das gesamte umgebende Lösungsmittel an jeglicher Reaktion beteiligt. Eine Trennung von Reaktant und Lösemittel ist nicht einmal näherungsweise möglich. Das Lösungsmittel muss in jeder ernsthaften Untersuchung explizit mitberücksichtigt werden und dynamisch auf die Reaktion Einfluss nehmen können.

Diesem Anspruch können nur *ab initio* Berechnungen von Wasserstrukturen [9, 10] mit gelösten Protonen oder Molekulardynamiksimulationen (kurz: MD-Simulationen) mit speziell entworfenen Kraftfeldern genügen. Erstere sind durch den notwendigen Rechenaufwand limitiert und bleiben somit entweder völlig lösemittelfreie Wasserstoffadsorptionsuntersuchungen [11] oder sie berücksichtigen nur ein bis zwei Wasserkontaktschichten [12]. MD-Simulationen sind hingegen durch ihre parametrisierten Kraftfelder in ihrer Genauigkeit beschränkt. Um nicht zu viele unabhängige Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen einzuführen, werden u.a. maximal vereinfachte Ansätze gewählt um sich dem Problem schrittweise anzunähern [13, 14]. Jeder Satz von Parametern muss im Vorfeld aufwendig über z.B. *ab initio* Berechnungen gewonnen werden bevor eine Simulation durchgeführt werden kann. Durch die beschränkte Anzahl von Parametern werden komplexe Wechselwirkungen wie beim Grotthuss Mechanismus oder der Wechselwirkung mit Oberflächen nur approximativ reproduziert. Zusätzlich werden aus Energieerhaltungsgründen nur konsekutive und nicht simultane Reaktionsschritte erlaubt, was sich in manchen Fällen als recht grobe Approximation herausstellt [15]. Neben MD-Simulationen eignen sich auch Monte Carlo Methoden in ähnlicher Weise für eine Beschreibung von Protonentransferreaktionen [16].

Ein hybrider Ansatz wird von der Gruppe um Santos und Schmickler verfolgt [17]. Hier werden DFT-Oberflächenberechnungen als Grundlage für Extrapolationen genutzt, um sinnvolle Lösemittelleffekte miteinzubeziehen. Dabei werden hauptsächlich die energetisch möglichen Reaktionsmechanismen und deren Energiebarrieren ermittelt. In jüngerer Zeit wurde dabei in besonderem Maße das Design des Oberflächenkatalysators Fokus der For-

schung, um mittels verschiedener Bimetallkompositionen eine Erhöhung der Reaktionsrate zu erreichen [18].

Experimentelle Erkenntnisse über elektrokatalytisches Verhalten im Allgemeinen sind vor allem durch die zyklische Voltammetrie zugänglich [19]. Auf diese Weise lassen sich z.B. die Aktivitäten von verschiedenen Kristallfacetten bestimmen und vergleichen. Ein Bindeglied um solche Untersuchungen mit atomaren Mechanismen zu verknüpfen bieten u.a. die Berechnung von zyklischen Voltammogrammen mit Hilfe von *ab initio* Methoden [20]. Daneben sind kapazitive Messungen sowie die Impedanz von elektrokatalytisch aktiven Oberflächen von Bedeutung [21].

Die Untersuchung des Einflusses von Elektrolyten gestaltet sich daher schwierig. Auf der einen Seite bereitet die Modellierung des mikroskopischen Grotthuss Mechanismus dem theoretischen Ansatz Schwierigkeiten durch großen Rechenaufwand oder grobe Vereinfachung. Auf der anderen Seite ist die experimentelle Messung von dynamischen atomaren Vorgängen unmöglich und beschränkt sich auf Monolagen von Wasser, anfänglich bei Temperaturen weit unter dem Gefrierpunkt von Wasser [22], in jüngerer Zeit und in Verbindung mit *ab initio* Berechnungen auch bei Raumtemperatur. Dynamische Messungen beschränken sich auf makroskopische Messgrößen, wie z. B. die Aktivität (zyklische Voltammetrie) [19].

Es ist daher wichtig theoretische Modelle mit zunehmender Komplexität für die Volmer-Reaktion und den Grotthuss Mechanismus zu entwickeln und anzuwenden, um die makroskopischen experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Die vorliegende Arbeit verfolgt dabei den maximal vereinfachten Ansatz eine Entladungsreaktion durch neun sogenannte EVB-Zustände zu beschreiben [14]. Der EVB (Empirical Valence Bond) Ansatz beruht auf zwei oder mehr empirischen Zuständen des Systems. Jeder dieser Zustände wird durch andere Potentiale beschrieben. Kraftfeldpotentiale verschiedener Zustände können linear miteinander kombiniert werden. Auf diese Weise erhält der EVB Ansatz mehr Freiheitsgrade für um die wirkenden Kraftfelder zu modellieren. Zwei der Neun Zustände dienen der Beschreibung des Grotthuss Mechanismus, wie sie ursprünglich von [13] eingeführt wurde, während für die Interaktion mit dem Katalysator aufgrund der Oberflächenstruktur der betrachteten Platin (111) Oberfläche eine Mindestanzahl von sieben Zuständen notwendig ist.

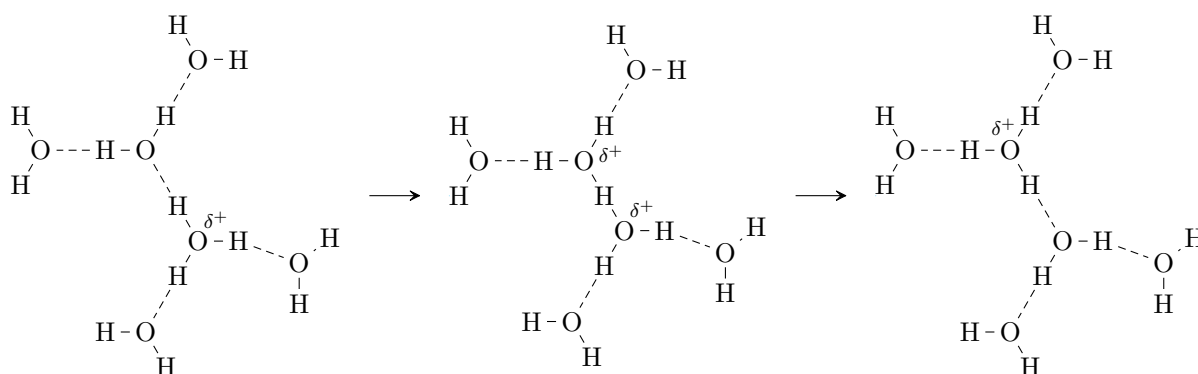
Der vereinfachte Ansatz ermöglicht es, eine umfassende Statistik zu generieren um die meisten Eigenschaften des Modells detailliert und verlässlich zu untersuchen. Neben dem Grotthuss Mechanismus ist das Verständnis der elektrochemischen Doppelschicht, welche seit langem beständiges Interesse erfährt [23, 24, 25], elementarer Baustein für das Verständnis elektrokatalytischer Reaktionen. Der Einfluss der Doppelschicht auf elektrokatalytische Reaktionen ist aber weitgehend unklar und wird meist nur makroskopisch charakterisiert [26, 27]. Die atomaren Details bleiben unberücksichtigt.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Der Grotthuss Mechanismus

Der Grotthuss Mechanismus, auch Grotthuss Sprung genannt, ist der Schlüssel zum Verständnis der Mobilität und Konduktivität von Wasser und wässrigen Lösungen. Protonen verdanken der Ununterscheidbarkeit der Wasserstoffatome in Wasser eine sehr hohe Mobilität in wässrigen Lösungen. Neben klassischer Ionendiffusion bewegt sich die positive Ladung des Protons vor allem durch sogenannte strukturelle Diffusion [2] in der Lösung fort.

Das Proton, oder der Protonenkomplex, bewegt sich also typischerweise nicht weit in einer solchen Lösung, stattdessen wird die über mehrere Wassermoleküle delokalisierte Überschussladung von einem Wassermolekül zum nächsten übertragen und weitergegeben. Schematisch lässt sich der Grotthuss Mechanismus Folgendermaßen beschreiben:



Eines der Wasserstoffatome des Hydroniumions (linke Seite) verringert die Distanz zum Nachbarwasser und formt als Übergangszustand ein Zundelion (Mitte). Setzt das Wasserstoffatom seinen Weg nun weiter fort, so wird die Distanz zu seinem bisherigen Bindungspartner stetig vergrößert und es bindet an das neue Sauerstoffatom. Während dieses Prozesses ist die positive Ladung stetig von einem Sauerstoffatom zum nächsten transportiert worden.

Um geometrisch zwischen dem Zundel- und dem Hydroniumion unterscheiden zu können,

wird eine Reaktionskoordinate q eingeführt [28]:

$$q := -(|\vec{r}_{O1} - \vec{r}_{HB}| - |\vec{r}_{O2} - \vec{r}_{HB}|) \quad (3.1.1)$$

wobei \vec{r}_{O1} und \vec{r}_{O2} die Ortsvektoren der Sauerstoffatome eines Zundelions sind und \vec{r}_{HB} der Ortsvektor des die beiden Sauerstoffatome verbindenden Wasserstoffatoms. q beschreibt also die Differenz der Entfernungen beider Sauerstoffatome zum Wasserstoffatom. Für das symmetrische Zundelion ist diese Differenz gleich null. Die Geometrie des Hydroniumions führt zu einem Wert von ca. $q = -0.6 \text{ \AA}$.

In Abb. 3.1 ist eine typische Verteilung der Reaktionskoordinate in einem System mit reinem Wasser gezeigt. Man erkennt in der Verteilung zwei lokale Maxima, die dem Zundel- bzw. Hydroniumzustand zuzuordnen sind. Durch das gewählte elektrostatische Potential ist der Zundelzustand in dieser Darstellung scheinbar deutlich stärker ausgeprägt als der Hydroniumzustand. Zu beachten ist allerdings, dass die Definition des Zundelzustandes enger gefasst ist als die des Hydroniums. Während die idealen Strukturen die Werte $q = 0$ bzw. $q = -0.6 \text{ \AA}$ aufweisen, definiert man die realen Strukturen in einem breiteren Definitionsbereich. Demnach liegt ein Hydroniumzustand bei $q < -0.45 \text{ \AA}$ und ein Zundelzustand bei $q > -0.05 \text{ \AA}$ vor. Die Definition des Hydroniums ist somit breiter gewählt, sodass die Differenzen der kumulierten Wahrscheinlichkeiten weniger stark ausgeprägt sind also die Darstellung vermuten lässt.

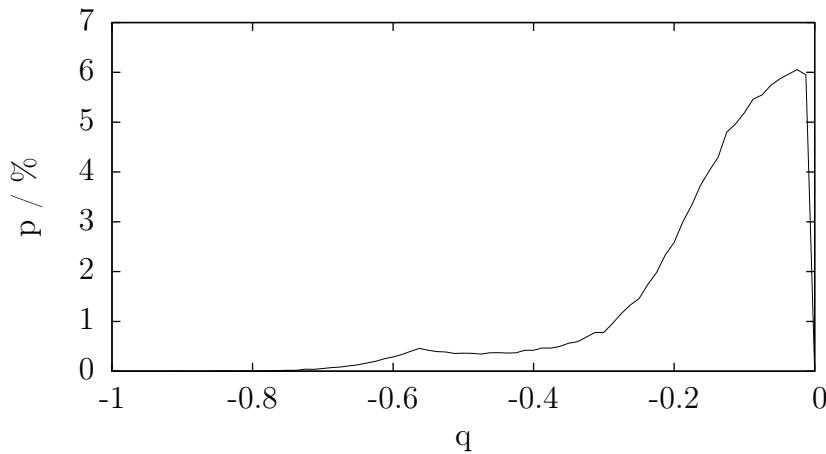


Abb. 3.1.: Verteilung der Reaktionskoordinate q für ein System mit 256 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Es wurden ausschließlich Bulk-Konfigurationen des Zundelkomplexes berücksichtigt.

Da Grotthuss Sprünge reversibel sind, kann eine solche strukturelle Diffusion im Allgemeinen auch mehrfach in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung erfolgen.

Um dennoch die Migration der Ladung nachvollziehen zu können, wurden in [28] sogenannte kurze und lange hydronium- bzw. zundelartige Sprünge eingeführt. Im nachfolgenden

werden die kurzen Sprünge als Sprünge zum nächsten Nachbarn und die langen Sprünge als Sprünge zum übernächsten Nachbarn bezeichnet.

Die grundsätzliche Idee ist, die strukturelle Diffusion nicht nur anhand der beteiligten Atomidentitäten zu bewerten, sondern die Reaktionskoordinate q in die Definition mit einzubeziehen. Ein hydroniumartiger Sprung zum nächsten Nachbarn bedeutet, dass das Hydroniumzentrum zu einem seiner direkten Nachbarn gesprungen ist. Dementsprechend besteht ein Sprung zum übernächsten Nachbarn aus mindestens zwei Sprüngen zum nächsten Nachbarn. Hierbei muss sich zusätzlich das neue Hydroniumzentrum außerhalb der ursprünglichen Hydrathülle befinden, um Rücksprünge nicht zu berücksichtigen.

Für die zundelartigen Sprünge gilt das Analoge. Ein Sprung zum nächsten Nachbarn ist einer in dem das neue Sauerstoffatom nicht Teil des ursprünglichen Zundelkomplexes war. Ein Sprung zum übernächsten Nachbarn ist dann vollzogen, wenn beide Sauerstoffatome nicht aus dem ursprünglichen Komplex stammen. Wie zuvor sind hierfür mindestens zwei Sprünge zum nächsten Nachbarn nötig.

An die obigen Kriterien ist zusätzlich ein Kriterium für die Reaktionskoordinate gekoppelt. Ein hydroniumartiger Sprung ist erst dann abgeschlossen, wenn auch $q < -0.45 \text{ \AA}$ gilt. Bei einem zundelartigen Sprung muss gelten $q > -0.05 \text{ \AA}$.

Auf diese Weise wird gewährleistet, dass sich das verbindende Wasserstoffatom wirklich die volle Distanz zum nächsten Hydronium- bzw. Zundelzustand bewegt hat und nicht intermediär umgekehrt ist.

Unter diesen Bedingungen bleibt ein Großteil der stattfindenden Grotthuss Sprünge unberücksichtigt, da viele Sprünge mehrfach vor und wieder zurückgehen oder nicht vollständig vollzogen werden. Um einen vollständigen zur Migration beitragenden Grotthuss Sprung vollziehen zu können, muss die Hydrathülle diesen so lange begünstigen [29], bis er vollzogen ist und wiederum nicht so lange, dass er sich wieder in Umkehrrichtung fortgesetzt hat.

Seit einiger Zeit ist bekannt, dass der Grotthuss Sprung ein barriereloser Übergang des Protons bzw. der Ladung ist [30]. Die Reaktion ist getrieben von der Hydrathülle, welche die geschwindigkeitsbestimmende Reorientierung durchführt. In jüngster Zeit wurde anhand von *ab initio* Simulation [31, 32] festgestellt, dass es mehrere charakteristische Zeitskalen für Grotthuss Sprünge gibt. Demnach beobachtet man häufig relativ lange Zeiten geringer Mobilität für das Proton bzw. den Ladungsschwerpunkt, die abgewechselt werden von spontanen Mehrfachsprüngen. Der Grund für eine derartig erhöhte Mobilität ist nach Argumentation der Autoren, dass das Wassernetzwerk durch lokale Fluktuationen eine Kompression entlang einer Wasserkette erfährt. Durch die vorkomprimierte Struktur sind mehrere konsekutive Grotthuss Sprünge in zeitlich enger Abfolge begünstigt. Um den Effekt der unterschiedlichen Skalen reproduzieren zu können, sind Modelle obligato-

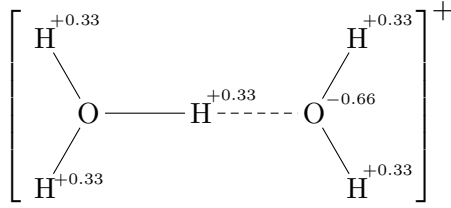
risch, die simultane Mehrfachsprünge erlauben. Damit wird der bisher sehr erfolgreiche und mehrfach umgesetzte Ansatz der schrittweisen Migration [13, 33, 34, 14, 35, 36, 37] durch das Wassernetzwerk in Frage gestellt. Ein Großteil betrachtet ausschließlich kleine bis mittlere Systemgrößen mit reinem Wasser und Überschussprotonen. Kürzlich durchgeführte Studien erweitern den Untersuchungsgegenstand auf die Bedeutung des Grotthuss Mechanismus für Nafion [38] und Biomoleküle [39].

Ein weiterer Beitrag zur Mobilität von Protonen kommt durch deren relativ hohe Tunnelwahrscheinlichkeit. Während in vielen Situationen die Mobilität durch Grotthuss Sprünge an Bedeutung deutlich überwiegt, gibt es Hinweise darauf, dass zumindest für simultane Mehrfachsprünge Tunnelphänomene maßgeblich beteiligt sind [40].

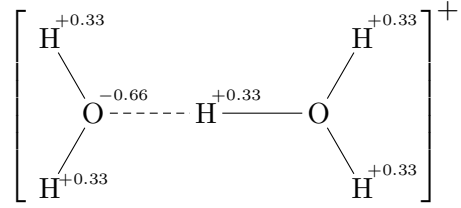
Neben dem Transfer von Protonen ist in basischen Lösungen der Transfer von "Protonenlöchern" von Bedeutung. Dabei wird ein Hydroxidion als formales Protonenloch behandelt [41]. Das Hydroxidion kann nun ein Wasserstoffatom von einem Nachbarwassermolekül binden und dieses somit wiederum in ein Hydroxidion überführen. Der Transport ist somit, wie beim Protonentransport, maßgeblich durch strukturelle Diffusion bestimmt.

3.2. EVB-Modell

Eine Möglichkeit zur Modellierung des Grotthuss Mechanismus liegt in der sogenannten EVB-Methode (empirical valence bond). "Empirisch" ist dieser Ansatz durch die Wahl der beschreibenden Eigenzustände. In der Regel werden möglichst wenige Zustände berücksichtigt um den Rechenaufwand sowie den Parametrisierungsaufwand minimal zu halten. Die Wahl erfolgt daher in der Regel anhand chemischer Intuition. Werden strukturelle Grenzfälle verwendet lässt der EVB Ansatz einen kontinuierlichen Übergang von einem Edukt zu einem Produkt zu. Dabei werden formale Bindungen gebrochen und andere neu gebildet. Die einfachste Beschreibung geht auf Warshel zurück [13]. Hierbei werden zwei EVB Zustände betrachtet, zwischen denen das System wechseln kann. In diesem Modell wird zu jeder Zeit ein Protonenkomplex aus zwei Wassermolekülen und einem zusätzlichen positiv geladenen Wasserstoffatom repräsentiert. Der EVB Ansatz legt zu Grunde, dass sich der Protonenkomplex zu jeder Zeit als Linearkombination von Hydronium- und Wasserzuständen beschreiben lässt. Am einfachsten lässt sich dies am Grenzzustand des Zundelkomplexes (H_5O_2^+) zeigen:



Zustand 1



Zustand 2

Für beide gezeigten Zustände liegt die geometrische Struktur des symmetrischen Zundelions vor. Der Unterschied zwischen Zustand 1 und 2 in diesem Schema ist die Verteilung der Ladungen und der Bindungen. Zustand 1 zeichnet sich dadurch aus, dass das linke Sauerstoffatom neutral ist, im Unterschied zum Sauerstoffatom in neutralem Wasser (rechts), und es damit zwei Drittel der Überschussladung des Protons trägt. Ein weiteres Drittel wird von dem mittleren Wasserstoffatom getragen. Im Zustand 2 ist zwei Drittel der Überschussladung auf dem rechten statt dem linken Sauerstoffatom lokalisiert. wechselt die Ladung des linken Sauerstoffatoms zum rechten und macht dieses elektroneutral. Neben den Ladungsverschiebungen sind zu den unterschiedlichen Zuständen auch noch unterschiedliche intra- und intermolekulare Kraftfelder zugeordnet, für die auf die genannte Quelle verwiesen wird.

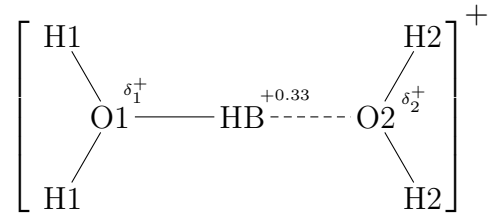
Der Ansatz des EVB-Modells ist, dass zu jeder Zeit, also zu jeder möglichen Konfiguration, ein Zustand 1 und ein Zustand 2 zu finden ist und dass der Protonenkomplex durch eine Linearkombination der beiden Zustände, bzw. der entsprechenden Wechselwirkungen beschrieben ist. Damit stellt dieses Modell eine vereinfachte Beschreibung der delokalisierten Überschussladung im Zundelkomplex dar.

Auf diesem Modell aufbauend entwickelte die Gruppe um Voth [33, 42, 43, 44] sogenannte MSEVB-Modelle (Multistate EVB). Im Gegensatz zum Modell von Warshel beruht es auf vier statt auf zwei Zuständen. Dabei wird der Protonenkomplex durch ein Eigenion (H_9O_4^+) beschrieben, in dem jedes der Sauerstoffatome die Überschussladung tragen kann. Dies ermöglicht die Modellierung einer größeren Delokalisation der Überschussladung. Eine Erweiterung um polarisiertes Wasser wurde von Brancato für das MSEVB [34] und beim EVB Modell von Walbran [36] eingeführt.

Mit dem EVB-Ansatz wurde u. A. die Mobilität von Protonen in Polymerelektrolytmembranen untersucht [45, 46]. Dabei ist auch die Modellierung von molekularen Prozessen in Direktmethanolbrennstoffzellen angegangen worden [47]. Neben den Modellen für reine Bulksimulationen wurde ein EVB basiertes System entwickelt, um die Interaktion von Protonenkomplexen mit elektrokatalytischen Metalloberflächen zu beschreiben [14]. Hierbei werden sieben weitere EVB-Zustände eingeführt, welche die Interaktion mit der Oberfläche repräsentieren. Die Wechselwirkungen dieser sogenannten Metallzustände wur-

den anhand von DFT Berechnungen parametrisiert. Zwei verschiedene Metalloberflächen wurden dabei berücksichtigt, die katalytisch hochaktive Platin (111) Oberfläche und die wenig katalytisch aktive Silber (111) Oberfläche [48]. Simulationen mit einem solchen Modell bedürfen einer ausreichend großen negativen Ladung an der elektrokatalytischen Oberfläche, um die Entladungsreaktion thermodynamisch soweit zu begünstigen, dass innerhalb erreichbarer Simulationszeiten Entladungsreaktionen beobachtet werden können. Vergleichbare Untersuchungen zur Dynamik von Protonenclustern innerhalb elektrischer Felder werden von der Gruppe um Voth verfolgt [49]. Diese verwendet den allgemeineren MSEVB-Ansatz, beschränkt sich bei der Untersuchung jedoch nur auf die Transportphänomene und verfügt über kein Modell zur Beschreibung eines Entladevorganges. Die Autoren kommen zu der Schlussfolgerung, dass die stattfindenden Grotthuss Sprünge innerhalb des Wassernetzwerkes umso gerichteter sind, desto größer der Potentialabfall zwischen zwei idealisierten Kondensatorplatten ist.

Das in dieser Arbeit verwendete EVB-Modell [14], wird in folgendem Schema charakterisiert:



O1 und O2 sind die beiden Sauerstoffatome eines Zundelclusters, H1 sind die Wasserstoffatome, die an das O1 Atom gebunden sind, die H2 sind entsprechend an das Teilchen O2 Atom gebunden. Das verbindende oder "überbrückende" Wasserstoffatom ist HB genannt. Es befindet sich zwischen O1 und O2 und ist per Definition dem O1 immer näher als dem O2. Die positive Ladung des Zundel-Komplexes ist auf die Atome HB, O1 und O2 aufgeteilt. δ_1^+ und δ_2^+ ergeben sich aus den zeitabhängigen EVB-Zuständen. Wird der aktuelle adiabatische Zustand zu 100% durch den EVB-Zustand 1 dargestellt, so ist $\delta_1^+ = +0.66$ und $\delta_2^+ = 0$. Ist der adiabatische Zustand einzig durch den EVB-Zustand 2 beschrieben, so invertiert sich die Ladungsverteilung. Für alle Linearkombinationen wird die Ladungsverteilung mittels einer kontinuierlichen Funktion festgelegt. Dabei gilt zu jeder Zeit $\delta_1^+ + \delta_2^+ + 0.33 = 1$.

Das O1 Atom wird immer so ausgewählt, dass ihm das HB Atom am nächsten ist. Sollte im Verlauf der Simulation ein Grotthuss Sprung stattfinden und HB die Mittellinie zwischen O1 und O2 überschreiten, so wird das O2 Atom in O1 umbenannt und das vormals O1 genannte Atom O2. Auf diese Weise wird der formale Übergang von O2 in O1 beschrieben. Um strukturelle Diffusion darzustellen, wird O2 als Partner des O1 angesehen,

während O1 in der Regel unverändert bleibt. Die einzige Ausnahme dieser Regel bildet die Umbenennung von O2 in O1, was einen Grotthuss Sprung gleichkommt. Das O2 Atom hingegen kann als Partner von O1 neu gewählt werden. Aus Energieerhaltungsgründen kann O2 nur dann neu gewählt werden wenn der EVB-Zustand 1 allein den adiabatischen Zustand bestimmt. In diesem Fall liegt ein hydroniumartiger Protonencluster vor. Dieser kann von nun an einen neuen Interaktionspartner für den Grotthuss Austausch wählen. Zusätzlich zu den oben beschriebenen Teilchen wird ein sogenannter Entladekandidat (HM) gewählt. Um die Interaktion mit der Oberfläche zu vereinfachen, wird ausschließlich die Wechselwirkung dieses Wasserstoffatoms mit der Oberfläche durch den EVB-Ansatz bestimmt. Der Kandidat wird aus der Vereinigungsmenge der H1 und H2 gewählt. Er wird mittels eines geometrischen Abstandskriteriums ausgewählt. Das Wasserstoffatom (aus H1 und H2) mit dem geringsten Abstand zur Oberfläche wird HM genannt. Diese Benennung überschreibt dann die vorherige für die Dauer der Erfüllung dieses neuen Kriteriums.

3.3. Unterpotential Adsorption von Wasserstoff

Bei für die Wasserstoffentstehungsreaktion relevanten elektrostatischen Potentialen beobachtet man mittels zyklischer Voltammetrie [50] und differenzieller elektrochemischer Massenspektroskopie [51], dass die Pt (111) Oberfläche mit einer Monolage Wasserstoff bedeckt ist. Bei geringen positiven Spannungen relativ zur Wasserstoffelektrode ist die Bedeckung noch unvollständig und erreicht eine vollständige Bedeckung leicht unterhalb von 0 V. Bei hoher Bedeckungsdichte sind Atome der sogenannten H_{upd} Monolage in der Regel in den hollow Positionen des darunterliegenden Kristalls adsorbiert [52]. Im Gegensatz dazu adsorbieren Wasserstoffatome auf einer sauberen Platinoberfläche bevorzugt auf der atop Position. Nur Wasserstoffatome die durch Überpotentialanlagerung H_{opd} an der Oberfläche abgeschieden werden, können an der Wasserstoffentstehungsreaktion teilnehmen [12]. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass ein negatives Potential relativ zur Wasserstoffreferenzelektrode anliegen muss um sie zu erzeugen. Sie haben eine deutlich verringerte Adsorptionsenergie relativ zu H_{upd} . Sie adsorbieren aber qualitativ wie H_{upd} auf der reinen Platin (111) Oberfläche, bevorzugt auf der atop Position.

Dies ermöglicht eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Adsorbaten, welche in dieser Arbeit ausgenutzt wird. Die Modellierung der Interaktion von Protonen mit einer sauberen Platinoberfläche ist leichter zugänglich. Zudem lassen sich, durch die qualitative Übereinstimmung der Wasserstoff-Metall Wechselwirkung mit und ohne H_{upd} , Eigenschaften der reinen Oberfläche auf die wasserstoffterminierte Oberfläche übertragen. Experimentelle Untersuchungen zeigen, dass die unterschiedlichen Aktivitäten der Platin-

facetten zurückzuführen sind auf die unterschiedliche Bedeckung mit H_{upd} [53] und dem Einfluss dieser Adsorbate auf die elektrokatalytisch aktiven H_{opd} .

3.4. Wasserstruktur auf elektrokatalytischen Oberflächen

Von großer Bedeutung für die Protonenentladungsreaktion ist die Struktur der Wasserkontaktschichten, also die oberflächennächsten, klar vom Bulk unterscheidbaren Wasserschichten. In der Regel handelt es sich um zwei klar ausgeprägte Schichten. Da die Mobilität von Protonen in Wasser hauptsächlich dem Grotthuss Mechanismus geschuldet ist, kann eine vorteilhafte Strukturierung die unmittelbare Annäherung an die Oberfläche beschleunigen oder verlangsamen. Diese Annahme wird von einer Arbeit der Gruppe um Groß unterstützt [54], in welcher nachgewiesen wurde, dass die Energiebarriere für Wasserstoffdissoziation durch die Anwesenheit einer Kontaktlage Wasser stark erhöht wird.

Auf Platin adsorbiert das Sauerstoffatom des Wassermoleküls auf der atop Position, also zentral über einem Platinatom. Aufgrund der Gitterkonstante des Platins sind Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten adsorbierten Wassermolekülen energetisch günstige Konfigurationen. Deshalb wird gemeinhin die Annahme getroffen, dass Wasser eine hexagonale Überstruktur einnimmt [12].

Mit unterschiedlichen Bedeckungen, jedoch ohne ein anliegendes Potential, finden die Autoren des Artikels [12] unterschiedliche Wasserstrukturen auf Platin. Das Maximum des ersten Sauerstoffpeaks liegt bei einer sauberen Oberfläche bei ca. $3,2 \text{ \AA}$, während eine Monolage Wasserstoff auf der Oberfläche die Interaktion mit Wasser deutlich mindert und das Dichtemaximum um ein Ångström zu größeren Distanzen hin verschiebt. Zusätzlich formen die Wassermoleküle in dieser Studie hauptsächlich koplanare und H-up Konfigurationen. Bei den H-up Konfigurationen zeigen die Wasserstoffatome von der Oberfläche weg, die korrespondierende H-down Konfiguration, bei der die Wasserstoffatome zur Oberfläche hin zeigen, ist durch die Anwesenheit der Wasser Bilayer unterdrückt. Zuvor wurde von Schnur [7] gezeigt, dass sowohl H-up als auch H-down Konfigurationen des Wasser auf Platin stabil sind, wenn nur eine Kontaktlage existiert. Die Ordnung der ersten Wasserschicht ist also abhängig von der Modellierung des Lösemittels. Unter Einbeziehung eines realistischeren Wasserfilms könnte die stabilste Konfiguration deutlich von diesen Erkenntnissen abweichen.

Ist eine Monolage Wasserstoff auf der Platinoberfläche adsorbiert, so ist die stabilste Adsorptionsposition für ein H_{opd} die atop Position, sofern Wasser in Kontakt mit der Oberfläche steht [12, 51]. Es wird jedoch angegeben, dass die Interaktion dieses Adsorba-

tes mit Platin deutlich schwächer ist als bei den H_{upd} .

Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes gibt es Hinweise, dass die Struktur von Wasser mit zunehmendem Potential steifer wird und sich bei großen Potentialen kristallartige Strukturen selbst bei Raumtemperatur ausbilden [55]. Während in zuvor genannter Studie klassische Molekulardynamiksimulationen Anwendung fanden, zeigen jüngere Untersuchungen mit dem Ansatz des effektiven screening Mediums, welches eine *ab initio* basierte Approximation darstellt, dass die durch elektrische Potentiale induzierten Strukturänderungen zu einer schnelleren Migration des Protons zur reaktiven Oberfläche führen [56]. Sugino et al. beobachteten mit Hilfe dieser Methode, dass starke Potentialgradienten mehrere Ångström in die Lösung reichten bevor sie durch das Lösungsmittel abgeschirmt werden [57].

Struktureinflüsse des Potentials zeigen sich bereits in Molekulardynamiksimulationen [58] und sind kürzlich bekräftigt worden [59]. In letzterer Arbeit wurde mittels *ab initio* Simulationen beobachtet, dass die neutrale Platinoberfläche zu H-up Konfigurationen neigt. Dies wird auch von Ikeshoji et al. und Rossmesl et al. [60, 61] unterstützt. Für die vergleichbare Pd (111) Oberfläche sind ähnliche Ergebnisse veröffentlicht [62]. Negative Oberflächenladungen führten hier vorwiegend zu H-down Konfigurationen. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Kontaktschicht des Wasserfilms bei hohen negativen Oberflächenladungen weniger Wasserstoffbrücken zur zweiten Schicht ausbildet. Es werden dagegen bevorzugt Wasserstoffbrücken innerhalb der ersten Wasserschicht ausgebildet. Die koplanare Ausrichtung von Wasser auf verschiedenen dichtest gepackten Oberflächen edler Metalle zeigte bereits Michaelides et al. [63]. Demzufolge adsorbiert Wasser immer auf der atop Position und richtet sich vorwiegend koplanar aus um Wasserstoffbrücken zu bilden, sowie die Interaktion von delokalisierten molekularen Orbitalen mit der Oberfläche zu maximieren.

Experimentelle Untersuchungen stützen sich auf Monolagen von Wasser auf Pt (111) Oberflächen [22], die bei 100-120 K stabilisiert sind. Diese zeigen eine ausgeprägte Eiskristallstruktur mit einer hexagonalen Überstruktur. Dabei ist nur jedes zweite Wassermolekül direkt mit der Oberfläche gebunden. Die verbleibenden Wassermoleküle haben einen leicht größeren Abstand zur Oberfläche um die Winkelkriterien für Wasserstoffbrücken innerhalb der Kontaktlage besser zu erfüllen. In jüngster Zeit sind mittels LEED- (Low energy electron Diffraction) und Helium-Streuung Strukturen von Wassermonolagen bei Raumtemperatur identifiziert worden [64]. Die Ergebnisse zeigen eine tendenziell ungeordnete Oberflächenstruktur des Wassers. Im Vergleich mit DFT Berechnungen kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die Wassermoleküle innerhalb der hexagonalen Anordnung sowohl koplanare als auch H-down Konfigurationen einnehmen. Dabei wechseln sich diese nicht ab wie in der vorherigen Quelle gefunden. Stattdessen bil-

den die koplanar ausgerichteten Wassermoleküle lange zusammenhängende Ketten. Die Sauerstoffatome innerhalb dieser Kette nehmen unterschiedliche Abstände zur Oberfläche ein und tragen so zur Unordnung bei.

Grundsätzlich sind sich die aktuellen Quellen nicht völlig einig über die Wasserstruktur an Platinoberflächen. Noch weniger Sicherheit besteht bei den typischen Adsorptionsdistanzen.

3.5. Einfluss von Ionen auf die Wasserstoffentstehungsreaktion

Anionische Adsorbate

Auf der Oberfläche abgeschiedene Anionen beeinflussen das elektrische Feld, welches auf die Ionen in einer wässrigen Lösung wirkt. Durch ihre Struktur werden zu dem homogenen E-Feld, heterogene Beiträge hinzugefügt. In [65, 66, 67] werden $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Adsorbate auf der Platin (111) Oberfläche auf ihre elektrokatalytische Wirkung hin untersucht. Diese Adsorbate wachsen in Form von Inseln, bestehend aus jeweils wenigen Einheiten, auf der Oberfläche. Für derartig behandelte Oberfläche weisen die Autoren eine deutlich gesteigerte elektrokatalytische Aktivität, im Vergleich zu gängigen Katalysatoren, nach. Es wird argumentiert, dass die Inseln die Dissoziation von Wasser begünstigen, wodurch eine erhöhte Adsorptionsrate von Wasserstoff erreicht wird.

Fukuda untersuchte die Kinetik von Phosphatanionen auf Platin (111) im Bereich von wenigen 100 mV oberhalb der Standardwasserstoffelektrode [68, 69]. Dieser Potentialbereich fällt genau in den Bereich der Unterpotentialadsorption von Wasserstoff [12]. Der Einfluss von verschiedenen Anionen auf die Sauerstoffoxidaionsreaktion wird in [70] und auf die Sauerstoffreduktionsreaktion in [71] thematisiert. Dieser Quellen zufolge sinkt die Aktivität mit steigender Adsorptionsstärke des betrachteten Anions.

Mittels DFT-Berechnungen wurde kürzlich gezeigt, dass Chlorid- und Iodid-Adsorbate auf der Kupfer (111) Oberfläche zu einer Reduktion der Austrittsarbeit führen [72]. Daneben werden DFT Methoden eingesetzt um experimentelle Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie zu reproduzieren [73].

Elektrolyte

Ein Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit ist der Einfluss von Elektrolyten auf die Volmer Reaktion. Dazu wurden bereits Eigenschaften der elektrochemischen Dop-

pelschicht [74], als auch Elektrolyteffekte auf die Protonenentladung [75] in vorherigen Publikationen veröffentlicht.

Eine große Bedeutung bei der Untersuchung von Elektrolyteffekten kommt der elektrischen Doppelschicht zu, welche in diversen Veröffentlichungen behandelt wird und schon mehr als 30 Jahre beständig wissenschaftlich thematisiert wird [23, 24, 25]. Von großer Bedeutung sind Elektrolyteffekte heutzutage z.B. in mikrobiellen Elektrolysezellen, da der Inhalt von biologischen Zellen nicht einmal modellhaft durch reines Wasser repräsentiert werden kann [76].

In einer Kommunikation von Baimpos et al. werden mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Untersuchungen der Oberflächenkräfte CsCl und LiCl Lösungen in der inneren und äußeren Doppelschicht vermessen [77]. Als Oberfläche werden geladene Kristalle der Glimmergruppe (engl. Mica) verwendet, da sie eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen. Derartige Untersuchungen ergeben, dass sich Oberflächeneffekte mehrere Nanometer in der Lösung auswirken können und bei Annäherung erst attraktive Interaktionen der AFM-Spitze mit der Doppelschicht, später repulsive, vermitteln. Über die Struktur auf atomarer Skala sagen solche Messungen jedoch wenig aus. Die Nanometerskala, auf der Doppelschichteffekte beobachtbar sind, machen jedoch die Modellierung realistischer Systeme schwierig. Strmcnik et al. kritisieren, dass bei der Modellierung der Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche hauptsächlich kovalente Wechselwirkungen von Adsorbaten mit der Oberfläche oder langreichweitige elektrostatische Elektrolyt-Metall Wechselwirkungen berücksichtigt werden [78]. Stattdessen müssen auch nicht-kovalente Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Sie argumentieren, dass hydratisierte Alkalimetalle mit adsorbierten Spezies, wie etwa OH oder O, interagieren und so die reaktiven Zentren der Oberfläche blockieren. Kationen stören die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) auf Platin signifikant, während sie auf Goldoberflächen nur geringen Einfluss zeigen [27]. Berkes *et al.* zeigten, dass spezifische Adsorption von Kationen oder Anionen Einfluss auf die Wasserstoffadsorption auf Platinoberflächen hat [26]. Für mikrobielle Elektrolysezellen wurde gezeigt, dass durch Zusatz von Puffern das Überpotential der Wasserstoffentstehungsreaktion herabgesenkt werden kann [79]. Zudem ist der Effekt des Puffers stark pH-abhängig. Es wird daher argumentiert, dass für die Minimierung des Überpotentials eine geeignete Wahl und Konzentration des Puffers, sowie pH-Wertes vonnöten ist. Dies wird auch von weiteren Arbeiten gestützt [80].

Frühe Strukturuntersuchungen befassten sich unter Zuhilfenahme von MD-Simulationen mit wässrigen Lösungen in denen ein Kation bzw. ein Anion in 305 Wassermolekülen gelöst waren [81]. Durch die limitierte Teilchenanzahl können nur wenige Nanometer repräsentiert werden.

Struktureinflüsse in Abhängigkeit des Ionenradius an Platin (111) [82] zeigen, dass die An-

wesenheit von Kationen an der Oberfläche eine Verringerung der Mobilität der Kontaktschicht bewirkt. Die Autoren argumentieren, dass die katalytische Aktivität von solchen Systemen, im Vergleich zu reinem Wasser, herabgesetzt sei, da die Annäherung von Teilchen aus dem Bulk durch die Stabilisierung der Wasserkontaktschicht herabgesenkt sei.

3.6. Protonenentladungen an Platin, bisheriger Kenntnisstand

In vorhergegangenen Studien, mit dem erweiterten EVB-Modell zur Beschreibung der Protonenentladung an Metalloberflächen [14], wurden bereits Erkenntnisse gewonnen, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Die Zeitspanne bis eine Entladung innerhalb einer Simulation stattfindet wird im Folgenden als Entladezeit T bezeichnet. Es konnte gezeigt werden, dass die mittlere Entladezeit bei (betragsmäßig) höheren Oberflächenladungsdichten abnimmt [35]. Da bei dieser Art von Simulationen die Protonenentladungsreaktion im Fokus der Untersuchung steht, wurde die Oberflächenladung immer negativ geladen. Im Folgenden wird immer von negativen Oberflächenladungen die Rede sein, wenn keine explizite Angabe gemacht wird. Neben den Entladezeiten wurden die Entladungsmechanismen untersucht, von denen zwei unterschieden werden konnten. Dies kann anhand der Entladungstrajektorien einzelner Protonen beobachtet werden, wie sie in Abb. 3.2 exemplarisch gezeigt sind.

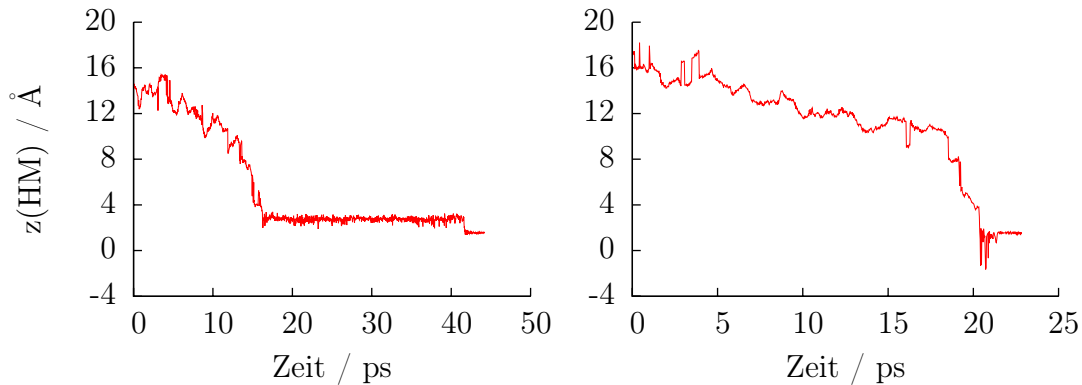


Abb. 3.2.: Einzelentladungstrajektorien von Systemen mit 256 Wassermolekülen und $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (links) bzw. $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (rechts). Dargestellt ist die Entfernung zwischen Proton und Oberfläche gegen die Zeit, dabei ist die Ordinate so gewählt, dass die Platinoberfläche bei $y = 0$ positioniert ist.

Bei geringer Oberflächenladungsdichte zeigt sich ein schrittweiser Mechanismus, in dem das Proton zuerst in die Kontaktschicht des Wasserfilm gelangt und erst nach einer langen

Verweildauer auf die Oberfläche abreagiert. Bei hohen Oberflächenladungsdichten ist der Entlademechanismus hingegen annähernd konzertiert. Das Eintreten des Protons in die Kontaktschicht wird unmittelbar gefolgt von der Entladungsreaktion.

Eine Untersuchung des zeitabhängigen adiabatischen Zustandes des Reaktionsclusters zeigte abhängig vom Reaktionsmechanismus unterschiedliches qualitatives Verhalten (vgl. Abb. 3.3). Bei geringen Oberflächenladungsdichten gehen die Hydroniumzustände kontinuierlich in die Metallzustände über. Somit ist die Entladung ein kontinuierlicher Prozess. Mit "Entladung" wird der Zeitpunkt bezeichnet, an welchem die Summe aller Metallzustandsbeiträge (also des Zustands drei bis neun) 0.9 überschreitet. Das bedeutet, der adiabatische Zustand ist zu dieser Zeit durch die entladenen Adsorbatzustände dominiert. Zusätzlich wird bei geringen Oberflächenladungsdichten der adiabatische Zustand vor der Entladung immer hydroniumartiger. Das bedeutet, dass der erste Hydroniumzu-

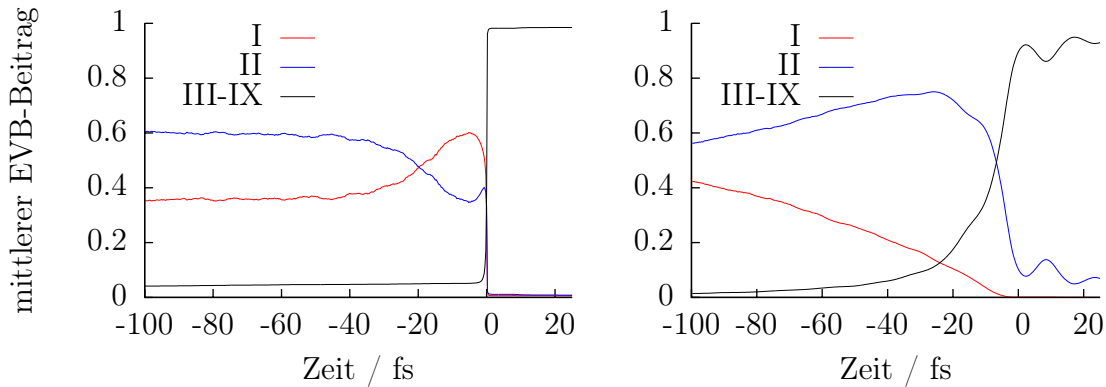


Abb. 3.3.: Mittlerer Beitrag des Zustandes I, II und der Summe der Metallzustände III-IX gegen die Zeit. Die Mittelung ist so gewählt, dass alle Trajektorien jeweils zum Zeitpunkt $t = 0$ entladen. Betrachtet sind Systeme mit 256 Wassermolekülen und einer Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (links) und $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (rechts).

stand immer schwächer beiträgt und der zweite im Gegensatz immer stärker. Bei hohen Oberflächenladungsdichten findet die Entladung aus einem zundelartigen Zustand statt. Beide Hydroniumzustände tragen mit einem Gewicht von nahezu 50% bei. Der Beitrag der Metallzustände steigt zudem sehr sprunghaft und sehr kurz vor der Entladung an. Die Entladung ist nach diesem Maßstab eine spontane Reaktion, die sich nicht lange vorher angekündigt.

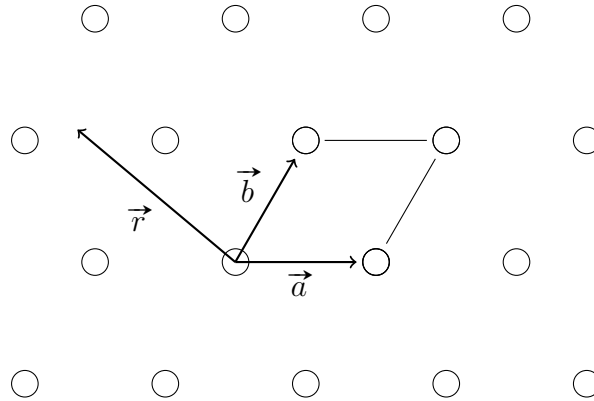
In einer jüngeren Veröffentlichung [83] wurde gezeigt, dass die Reaktionsbarriere mit höheren Oberflächenladungsdichten kleiner wird. Dies begünstigt den Übergang von einem schrittweisen zu einem konzertierten Entladungsmechanismus.

3.7. Grundzüge der Festkörperphysik

In diesem Kapitel wird auf einige Grundlagen der Festkörperphysik eingegangen, die für diese Arbeit von Bedeutung sind. Dabei stützen sich die Angaben auf [84].

Ein Kristall, wird durch Elementarzellen beschrieben. Eine Elementarzelle ist so definiert, dass durch eine unendliche Aneinanderreihung von Elementarzellen der gesamte Kristall bzw. die gesamte Oberfläche dargestellt wird. Für jeden Kristall bzw. jede Oberfläche lässt sich mindestens eine Elementarzelle finden, eine primitive Elementarzelle ist jedoch nur bei Elementen möglich. Eine primitiven Elementarzelle zeichnet sich dadurch aus, dass sich genau ein Teilchen darin befindet.

In dieser Arbeit wird ausschließlich die Platin (111) Oberfläche für die Entladungsreaktionen herangezogen. Die Struktur und die primitive Einheitszelle lassen sich dem folgenden Schema entnehmen:



Alle Seiten der primitiven Einheitszelle, veranschaulicht durch das Parallelogramm, haben die Länge der Gitterkonstante von Platin (2,775 Å). Die Vektoren \vec{a} und \vec{b} spannen die Einheitszelle auf. Nach dem Bloch-Theorem lassen sich alle symmetrischen Eigenschaften der Oberfläche auf diese Elementarzelle reduzieren. Dabei wird ein beliebiger Vektor \vec{r} wie folgt auf die Elementarzelle projiziert:

$$\vec{r}' = \vec{r} + n \cdot \vec{a} + m \cdot \vec{b} \quad (3.7.2)$$

wobei $n, m \in \mathbb{Z}$ so zu wählen sind, dass der resultierende Ortsvektor \vec{r}' innerhalb der Elementarzelle liegt.

Neben idealen Oberflächen gibt es rekonstruierte Oberflächen und solche mit adsorbierten Adatomen (kurz für adsorbed atom). In beiden Fällen weicht die Struktur der Oberfläche von der darunterliegenden Kristallstruktur ab. Für diesen Zweck wird der Begriff der Überstruktur eingeführt. Häufig reicht zur Beschreibung der Überstruktur die Notation nach Wood, welche die Überstruktur anhand von Vielfachen der Basisvektoren der

ungestörten Oberfläche beschreibt:

$$(A \times B)R\alpha \quad (3.7.3)$$

$A, B \in \mathbb{N}$ beschreiben die Periodizität der Überstruktur in Richtung \vec{a} bzw. \vec{b} , R ist eine optionale Angabe und steht für Rotation und α gibt den Rotationswinkel in Grad an.

Die Notation nach Wood ist nicht zur Beschreibung beliebiger Überstrukturen geeignet. Für verallgemeinerte Überstrukturen wird die Matrixnotation verwendet:

$$\begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \quad (3.7.4)$$

Die Koeffizienten der Matrix sind definiert über:

$$\vec{b}_1 = m_{11} \cdot \vec{a} + m_{12} \cdot \vec{b} \quad (3.7.5)$$

$$\vec{b}_2 = m_{21} \cdot \vec{a} + m_{22} \cdot \vec{b} \quad (3.7.6)$$

mit \vec{b}_1 und \vec{b}_2 als Basisvektoren der Überstruktur.

4. Systemwahl und -Eigenschaften

Für die Untersuchung der Protonenentladung wird neben dem Protonencluster, beschrieben in Kap. 3.2, ein Wasserfilm in Kontakt mit einer Platin (111) Oberfläche modelliert, veranschaulicht in Abb. 4.1. Der Wasserfilm besteht aus 256 bzw. 512 Wassermolekülen. Die Platinoberfläche wird durch vier Lagen mit jeweils 64 Atomen aufgebaut. Diese sind fixiert und wechselwirken nicht untereinander. Die Wasser-Wasser und Wasser-Platin Wechselwirkungen sind in [85] beschrieben. Das System befindet sich in einer quaderförmigen periodischen Box mit den Maßen $(22.2 \times 19.2 \times 80.0)$ Å für Systeme mit 256 Wassermolekülen und $(22.2 \times 19.2 \times 100.0)$ Å für Systeme mit 512 Wassermolekülen. Der Platinslab sowie der Wasserfilm sind periodisch in x und y gewählt, in z-Richtung wird der Wasserfilm durch ein ca. 50 Å messendes Vakuum von dem periodischen Bild der Platinoberfläche getrennt. Zusätzlich verhindert ein repulsives Potential ca. 25 Å vom Wasser-Vakuum Grenzbereich entfernt eine Evaporation und Anreicherung von Wasser an der gegenüberliegenden Platinoberfläche.

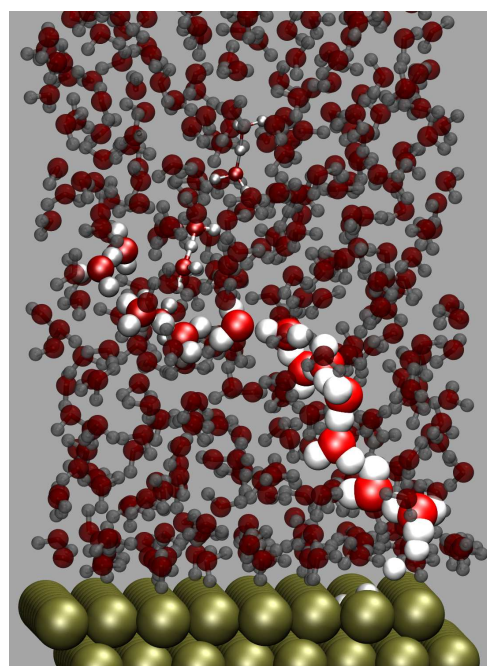


Abb. 4.1.: Skizze des Systemaufbaus. In Gold dargestellt sind Platinatome, der Zundelkomplex in Rot und Weiß ist vor einem Wasserhintergrund gezeigt. Für den Zundelkomplex ist eine Zeitserie veranschaulicht bei der Farbinsintensität und Partikelgröße mit fortschreitender Zeit zunehmen.

Die Coulomb Interaktion wird mittels Ewald Summation [86] berechnet. Der Zeitschritt der Verlet Integration ist immer 0.25 fs. Thermostatisiert wurde mittels des Berendsen Thermostats [87] bei Raumtemperatur (298.15 K), mit einer Zeitkonstante von 2.5 ps. Zur Equilibrierung wurde die Kopplung des Protonenkomplexes deaktiviert, wodurch ein Grotthuss Sprung ausgeschlossen wird. Zudem wurde der Protonenkomplex zentral in der Bulk-Region durch zwei repulsive Potentialwände koplanar zur Platinoberfläche in einer

Entfernung von 15-25 Å von der Oberfläche gehalten, während alle anderen Teilchen frei waren. Zur Equilibrierung wurden mindestens 250 ps simuliert. Im Anschluss wurden alle 4.5 ps bei Systemen mit reinem Wasser bzw. alle 12 ps für Elektrolytsysteme Startkonfigurationen aus diesen Gleichgewichtskonfigurationen gewonnen. Für die untersuchten Systeme wurden 500-5000 disjunkte Startkonfigurationen gewählt, die genaue Anzahl für die einzelnen Systeme ist Tab. 4.1 zu entnehmen.

Die Startkonfigurationen wurden genutzt, um freie Simulationen mit voller Dynamik

Anzahl der Wassermoleküle	$\sigma / \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$	Na^+	Cl^-	Cl_{ads}^-	$\sigma_{\text{Ges}} / \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$	Statistik	ID
256	-18.80	0	0	0	-18.80	5000	A
256	-15.04	0	0	0	-15.04	1821	B
256	-11.28	0	0	0	-11.28	1000	C
256	-7.54	0	0	0	-7.54	5000	D
512	-18.80	0	0	0	-18.80	1000	E
512	-18.80	1	1	0	-18.80	483	F
512	-18.80	2	2	0	-18.80	444	G
512	-18.80	5	5	0	-18.80	564	H
512	-18.80	10	10	0	-18.80	254	I
512	-18.80	5	2	0	-7.54	444	J
512	-18.80	10	7	0	-7.54	227	K
512	-18.80	1	0	0	-18.80	995	L
512	-18.80	2	0	0	-18.80	489	M
512	-18.80	5	0	0	-18.80	321	N
512	-18.80	0	1	0	-18.80	873	O
512	-18.80	0	2	0	-18.80	500	P
512	-18.80	0	5	0	-18.80	410	Q
512	-15.04	0	0	1	-18.80	1000	R
512	-11.28	0	0	2	-18.80	1000	S
512	-15.04	0	0	2	-22.56	500	T
512	-18.80	0	0	2	-26.32	500	U
512	-15.04	0	0	4	-30.08	1000	V
512	-18.80	0	0	4	-33.84	1000	W

Tab. 4.1.: Übersicht aller untersuchten Systeme. Von links nach rechts bezeichnen die einzelnen Spalten die Anzahl der im betrachteten System vorhandenen Wassermoleküle, die homogene Oberflächenladungsdichte, die Anzahl gelöster Natriumionen, die Anzahl gelöster Chloridionen, die Anzahl der adsorbierten Chloridionen auf der Platinoberfläche, die Gesamtoberflächenladungsdichte des Systems, die Anzahl unabhängiger Entladungstrajektorien und eine individuelle Bezeichnung der einzelnen Systeme die im Folgenden zur Zweck der eindeutigen Referenz verwendet wird. Die Gesamtoberflächenladungsdichte ist definiert als die Gesamtladung des Systems geteilt durch die Oberfläche des Systems. Die adsorbierten Chloridionen werden mittels harmonischer Potentiale auf bridge Positionen über der Platinoberfläche festgehalten. Die Ionen werden dabei so positioniert, dass ihre Entfernung zueinander maximal ist.

durchzuführen. Dazu gehört die Aktivierung der EVB-Kopplungen, um den Grotthuss Mechanismus zu ermöglichen, sowie die Deaktivierung des beschränkenden Potentials des Protonenclusters. Eine Übersicht aller untersuchten Systeme und deren Statistik ist in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Systemgröße

Es werden unterschiedlich viele Wassermoleküle eingesetzt um Entladungstrajektorien zu simulieren, siehe Tab. 4.1. Da die Entladung aus einem Bulkzustand untersucht wurde, ist es nötig eine Wasserumgebung zu modellieren die hinreichend gut als bulkartig beschrieben werden kann. Zur Kontrolle dient die Oberflächendichte als Funktion des Abstandes von der Platinoberfläche, wie in Abb. 4.2 gezeigt. Wie zu erkennen ist, zeichnen sich Systeme mit 256 Wassermolekülen durch einen sehr kleinen Bereich aus, in dem aufgrund der konstanten Dichte näherungsweise von bulkartigem homogenen Wasser gesprochen werden kann. Einschränkend ist zu sagen, dass die Bulk-Region keine exakt konstante Dichte aufweist. Stattdessen zeigen sich in diesem Bereich schwache Gradienten die mit zunehmendem Abstand betragsmäßig anwachsen. Der Absolutwert des Gradienten ist zudem abhängig von der Oberflächenladungsdichte. Im Vergleich dazu zeichnen sich Systeme mit 512 Wassermolekülen durch eine ausgeprägte Bulk-Region aus, die eine konstante Dichte vorweist.

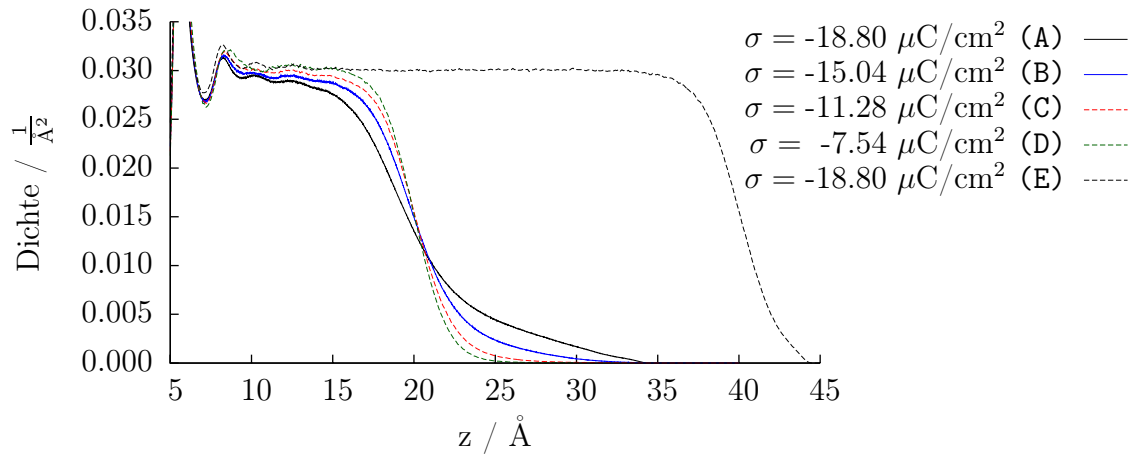


Abb. 4.2.: Oberflächendichte des Sauerstoffatoms der Wassermoleküle (Ow) in der Bulk-Region gegen die Entfernung von der Oberfläche. Verglichen werden Systeme mit verschiedenen Oberflächenladungsdichten und 256 Wassermolekülen. Schwarz gestrichelt ist ein System mit 512 Wassermolekülen gezeigt.

Obwohl 256 Wassermoleküle nicht ausreichend sind um Bulk-Wasser darzustellen, wurden auch Simulationen mit dieser Anzahl von Molekülen durchgeführt. Der Grund liegt an

dem rechnerischen Aufwand, den man mit diesen relativ kleinen Systemen sparen kann. Auf diese Weise wird eine deutlich größere Anzahl von Trajektorien simulierbar. Dies ist insbesondere für die Untersuchung der Entladungsreaktion von Bedeutung. Sie ist ein singuläres Ereignis, welches in jeder Trajektorie nur einmal auftritt. Die Entladungsreaktion ist daher deutlich schwieriger adäquat abzubilden im Vergleich mit Bulkeigenschaften, bei denen man über viele Konfigurationen mitteln kann.

Random Walk in Elektrolyten

Generell gilt für alle betrachteten Systeme, dass die Bewegung der Protonenentladung einem kontinuierlichen sogenannten biased-random-walk in drei Dimensionen entspricht. Ein random-walk ist eine Trajektorie, die aus Schritten zusammengesetzt ist, welche in eine zufällige Richtung führen [88]. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens, welches sich auf diese Weise fortbewegt, ist eine Gaußförmige Verteilung zentriert um den Startpunkt. Die Halbwertsbreite dieser Gaußverteilung nimmt in absoluten Zahlen zeitabhängig zu.

Im Vergleich dazu ist ein biased-random-walk eine zufällige Bewegung, bei der nicht alle Richtungen gleich wahrscheinlich vorkommen. Dadurch ist die resultierende Verteilung nicht um den Startpunkt zentriert, sondern bewegt sich in Richtung der bevorzugten Richtung zeitabhängig fort.

Na ⁺	Cl ⁻	Trajektorienanzahl N	Anzahl Entladungsreaktionen T _N	N / T _N in %
1	1	500	483	97
2	2	500	444	89
5	5	1000	564	56
10	10	500	254	51
5	2	1000	444	44
10	7	500	227	45
1	0	1000	995	100
2	0	500	489	98
5	0	500	321	64
0	1	873	873	100
0	2	500	500	100
0	5	500	410	82

Tab. 4.2.: Übersicht der angesetzten Simulationen der Elektrolytsysteme und der Anteil der entladenen Trajektorien.

Die Entladungstrajektorien lassen sich in guter Näherung durch biased-random-walk Verhalten beschreiben, da die bevorzugte Richtung durch das anliegende Potential gegeben

ist. Im Mittel bewegen sich also alle Protonenentladungen in allen Trajektorien in Richtung Oberfläche. Im Einzelfall ist es aber durchaus möglich, dass ein Proton sich auch in die Gegenrichtung fortbewegt. Dies erfolgt im Rahmen der regulären Systemfluktuationen.

Bei Systemen mit ausreichender Bevorzugung in Richtung der Oberfläche zeigen sich keine Probleme bei der Simulation der Entladungsreaktion. Systeme mit hohen Elektrolytkonzentrationen hingegen verfügen nur über einen unzureichenden Antrieb in Richtung Oberfläche. Dies ist der abschirmenden Wirkung der unspezifisch adsorbierten Ionen zuzuschreiben. Durch den geringen Antrieb ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Trajektorie eines Protons über große Entfernungen von der Metalloberfläche weg, migriert. Durch die Endlichkeit des modellierten Wasserfilmes erreichen diese Protonen den Grenzbereich zwischen Wasser und Vakuum. Da die Dichte des Wasserfilms in dieser Region stark von Bulk-Wasser abweicht, werden Trajektorien, die in diesen Bereich geraten, für die Auswertung nicht herangezogen. Sie können durch das Verweilen in der Grenzschicht nicht mehr als repräsentative Entladungsreaktionen aus einem Bulk-Elektrolyten angesehen werden. Dieser Umstand erschwert das Sampling von Entladungsreaktionen in Elektrolyten. Eine Übersicht aller angesetzten Simulationen und deren Anteil an entladenen Trajektorien ist in Tab. 4.2 festgehalten.

5. Lösungseigenschaften

In diesem Kapitel werden einige allgemeine Eigenschaften der simulierten Lösungen diskutiert. Diese beinhalten Eigenschaften des Wassers in der Bulk-Region, die Struktur der beiden Kontaktlagen sowie der Verteilung der Ionen im Wasserfilm in den Elektrolytsystemen.

5.1. Wasserdipolmoment im Bulk

Da Wasser für sich genommen eine homogene und isotrope Flüssigkeit ist, gibt es in Bulk-Wasser keine mikroskopische oder makroskopische Messgröße, welche an dieser Stelle besonders berücksichtigt werden müsste. Durch eine geladene Oberfläche hingegen ist die Isotropie auch im Bulk gebrochen. Dies drückt sich vor allem in der Ausrichtung des mittleren Dipolvektors des Wasser aus, welcher sich entlang der E-Feldlinien ausrichtet. Anhand von Abb. 5.1 kann genau dieses Verhalten beobachtet werden.

Untersucht wird der Mittelwert der z-Komponente des Dipolvektors von Wasser in einer

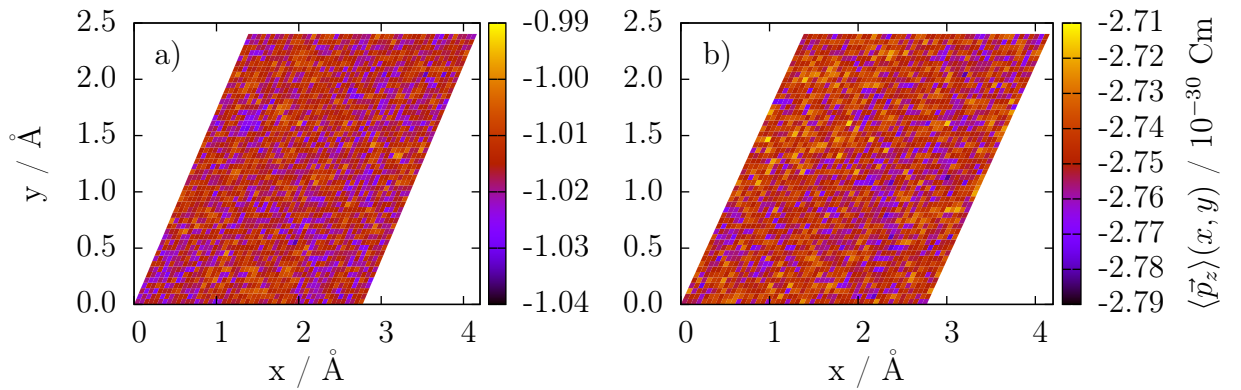


Abb. 5.1.: Z-Komponente des gemittelten Dipolvektors (farbcodiert) des Bulk-Wassers projiziert auf die Elementarzelle der (111) Oberfläche, für a) $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A) und b) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B). Gemittelt wurde über die Simulationszeit und die räumliche Koordinate z im Bereich zwischen 8 \AA und 15 \AA . Beide Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle. Nach Definition bedeuten negative Werte, dass der Vektor zur Oberfläche gerichtet ist. Die y- sowie die Farbskalabeschriftungen sind in beiden Abbildungen identisch und werden daher nur einmal gezeigt.

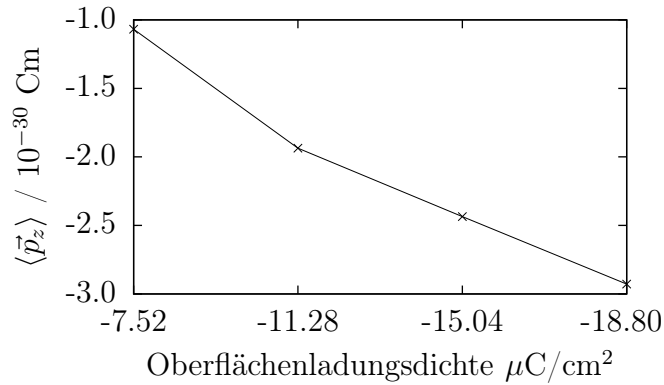


Abb. 5.2.: Gemittelte z-Komponente des Dipolvektors des Bulk-Wassers gegen die Oberflächenladungsdichte (A-D). Gemittelt ist über die Zeit-, die x,y-Koordinaten, sowie die z-Koordinate im Bereich zwischen 8 Å und 15 Å. Alle Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle. Nach Definition bedeuten negative Werte, dass der Vektor zur Oberfläche gerichtet ist.

Distanz zwischen 12 Å und 33 Å bei Systemen mit 512 Wassermolekülen und zwischen 8 Å und 15 Å bei Systemen mit 256 Wassermolekülen. Es zeigt sich, dass sich im Mittel und auf der gesamten Oberfläche der Dipol zur Oberfläche hin ausrichtet. Die Fluktuation des Mittelwertes entlang der Oberfläche fällt aufgrund der guten Statistik klein aus. Dies ändert sich auch für die anderen Systeme nicht, daher wird darauf verzichtet, den Dipolvektor als Funktion von x und y für alle anderen Systeme zu zeigen.

Stattdessen wird der Mittelwert aus Abb. 5.1 zusätzlich für alle Punkte auf der xy-Ebene

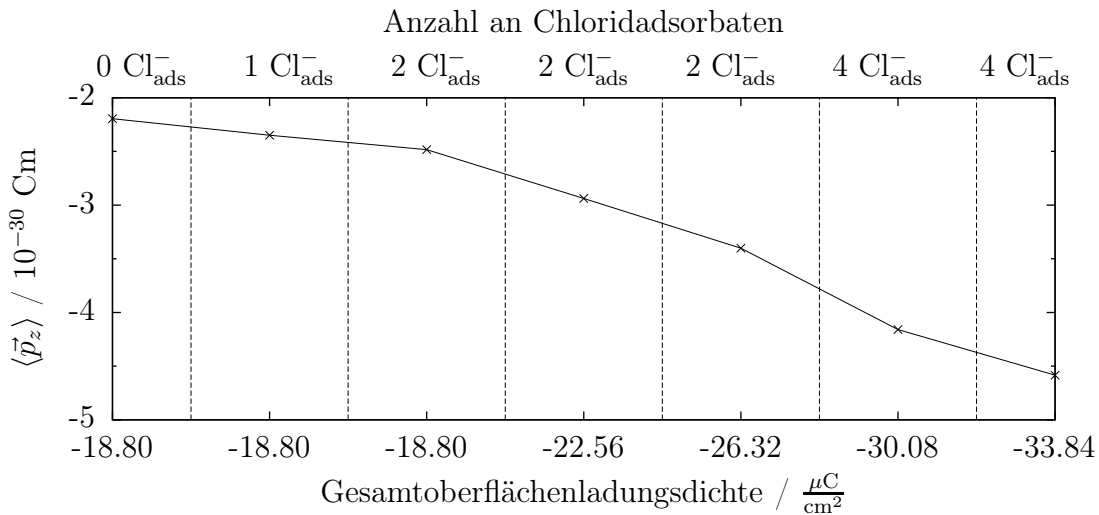


Abb. 5.3.: Gemittelte z-Komponente des Dipolvektors des Bulk-Wassers für verschiedene Zusammensetzungen der Oberflächenladung (E,R-W). Gemittelt ist über die Zeit-, die x,y-Koordinaten, sowie die z-Koordinate im Bereich zwischen 12 Å und 33 Å. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle. Nach Definition bedeuten negative Werte, dass der Vektor zur Oberfläche gerichtet ist.

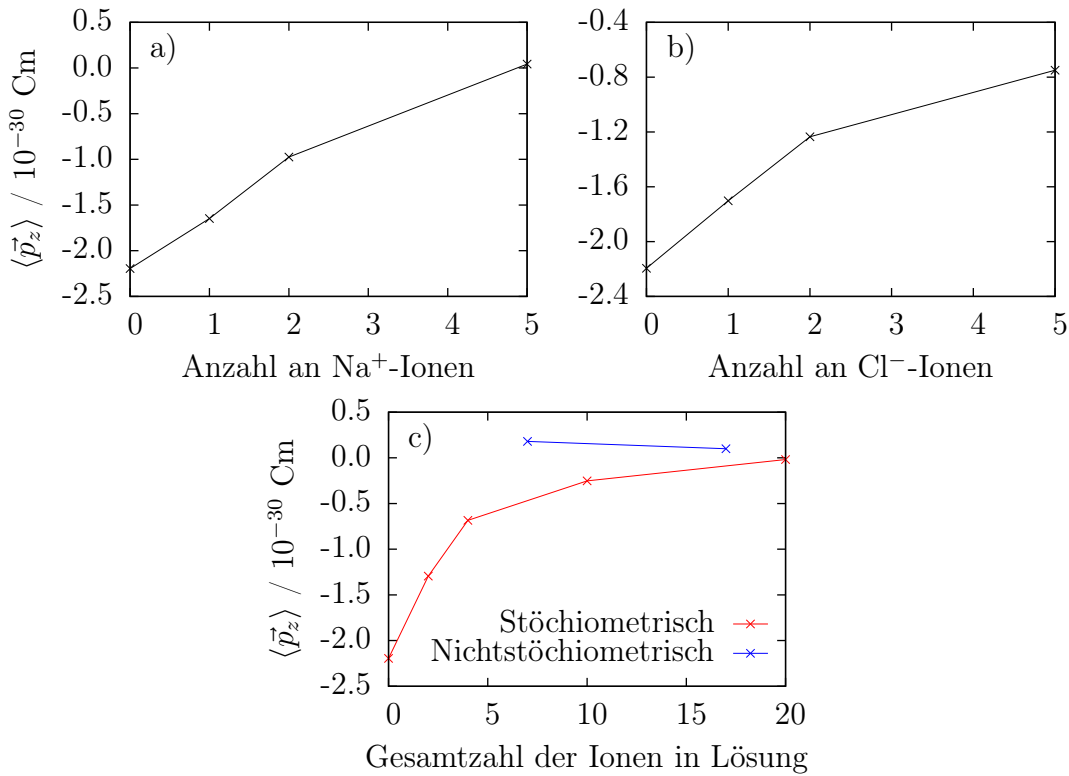


Abb. 5.4.: Gemittelte z-Komponente des Dipolvektors des Bulk-Wassers gegen a) Anzahl der Kationen in Systemen ohne Anionen (E,L-N) b) Anzahl der Anionen in Systemen ohne Kationen (E,0-Q) und c) Gesamtzahl aller beinhalteter Ionen in stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Elektrolyten (E,F-K). Gemittelt ist über die Zeit-, die x,y-Koordinaten, sowie die z-Koordinate im Bereich zwischen 12 Å und 33 Å. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Nach Definition bedeuten negative Werte, dass der Vektor zur Oberfläche gerichtet ist.

berechnet. Das Ergebnis sieht man in Abb. 5.2-5.4. Mit steigender Oberflächenladungsdichte nimmt die z-Komponente des Dipolvektors größere Werte an, unabhängig davon, ob es sich um homogene oder um heterogene Oberflächenladungsdichten handelt. Mit zunehmender heterogener aber konstant gehaltener Gesamtoberflächenladungsdichte nimmt die Ausrichtung des Dipols leicht zu (vgl. Abb. 5.3). Zu erklären ist dies durch die lokale Abweichung von einem homogenen Feld. Diese führt zu ungleichmäßiger Verteilung der Wasserdipole in dieser lokalen Umgebung.

Für die Elektrolytsysteme beobachtet man, dass der Dipol im Mittel weniger stark gerichtet ist, je mehr Ionen in Lösung vorliegen. Dabei ist der Zusammenhang wieder monoton und scheint sich bei hohen Konzentrationen zu sättigen. Dies lässt sich durch die Abschirmung durch die Kationen und durch lokale Gegenfelder der Anionen erklären. Die nichtstöchiometrischen Elektrolytsysteme stechen heraus, bei ihnen ist im Bulk ein positiver Dipolvektor festzustellen. Mit stöchiometrischen Systemen sind Systeme gemeint, in

denen die Anzahl der Kationen und der Anionen identisch ist.

Dies bedeutet, dass die Orientierung der Wassermoleküle für diese Systeme umgekehrt ist und damit auch das effektive elektrische Feld im Bulk. Die Orientierung ändert sich auch mit zunehmender Konzentration nur wenig. Wie die nichtstöchiometrischen Elektrolyte erreicht auch das 5-Na^+ System positive Dipolwerte. In diesen drei Fällen ist die Abschirmung der Oberflächenladungsdichte besonders groß.

5.2. Dichteprofil

Unmittelbar beteiligt an der Entladungsreaktion sind naturbedingt die beiden ersten Kontaktschichten des Wasserfilms. Aus diesem Grund ist ihre Struktur von immenser Bedeutung für den Entladevorgang.

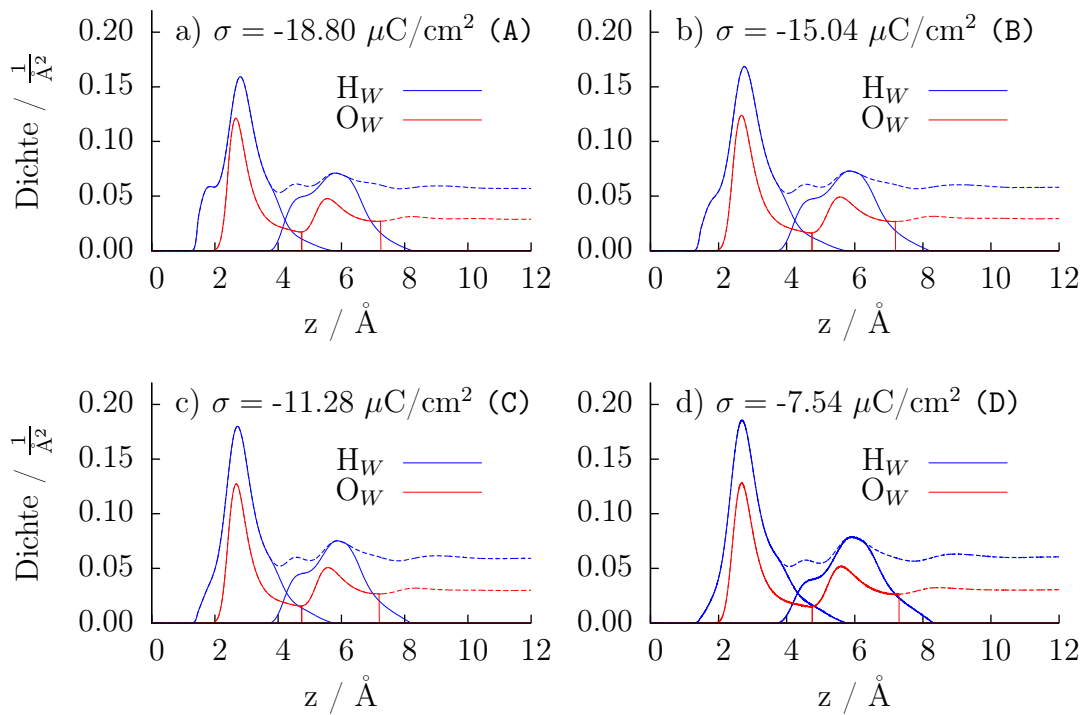


Abb. 5.5.: Flächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche für Sauerstoff- (O_w) bzw. Wasserstoffatome (H_w) der Wassermoleküle. Die gezeigten Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle. Die Oberflächenladungsdichte ist den einzelnen Abbildungen zu entnehmen. Die durchgezogenen Linien zeigen das Dichteprofil der ersten bzw. zweiten Wasserschicht. Die gestrichelte Linie ist repräsentativ für alle Atome eines Typs im jeweiligen System.

In Abb. 5.5 ist die Sauerstoff- und Wasserstoffverteilung für verschiedene Oberflächenladungsdichten gezeigt. Zu beachten ist, dass die Sauerstoffatome anhand ihrer Minima zu den entsprechenden Schichten zugeordnet werden, Wasserstoffatome werden anhand

der an sie gebundenen Sauerstoffatome zugeordnet. Auf diese Weise erhält man langsam ausklingende Kurven für die Wasserstoffdichte, während die Sauerstoffsichten schlagartig abfallen. Sehr markant sind für alle Systeme die ausgeprägten Peaks der ersten und zweiten Wasserschicht, die für alle Systeme nahezu identisch sind. Die Wasserstoffverteilungen zeigen ein oder zwei Maxima in der ersten Wasserlage. Diese entsprechen, wie man sich geometrisch leicht klarmachen kann, einer koplanaren Orientierung des Wassermoleküls und einer normalen zur Oberfläche gerichteten, sogenannten H-down, Konfiguration. H-up Konfigurationen, also Konfigurationen in denen das Wasserstoffatom von der Oberfläche weg zeigt, werden selten eingenommen. In der zweiten Wasserschicht zeichnet sich ein ähnliches Bild. Daher gibt es Wasserstoffatome, die sich im Raum zwischen der ersten und zweiten Schicht befinden und eine weitere Konfiguration, in der sie nahezu koplanar orientiert sind. Diese Charakteristiken gelten für alle gezeigten Systeme.

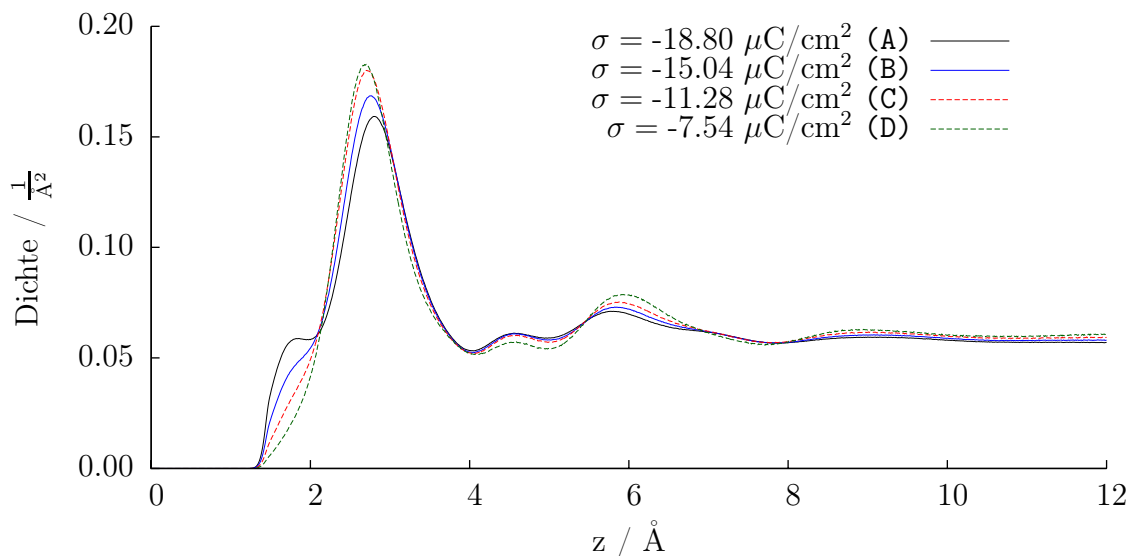


Abb. 5.6.: Wasserstoffflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Oberflächenladungsdichte.

Aufgrund markanter Unterschiede der Wasserstoffverteilungen sind in Abb. 5.6 alle Wasserstoffverteilungen gegenübergestellt. Bei geringer Oberflächenladungsdichte ist die erste Wasserschicht weitgehend koplanar zur Oberfläche ausgerichtet. Erst durch Erhöhung der Oberflächenladungsdichte bildet sich eine leichte H-down Präferenz aus. Den gleichen Effekt, wenn auch deutlich schwächer, erhält man für die zweite Wasserschicht. Die H-down Konfiguration bringt mindestens zwei wichtige Änderungen mit sich, welche wichtig für die Entladungsreaktion sind. Zum einen ist die Dipolverteilung nun, im Mittel, zur Oberfläche gerichtet und zum anderen bildet das nach unten zeigende Wasserstoffatom einen sehr günstigen Kandidaten für die final stattfindende Entladungsreaktion.

Die folgenden Systeme unterscheiden sich in ihren Sauerstoffverteilungen nur geringfügig

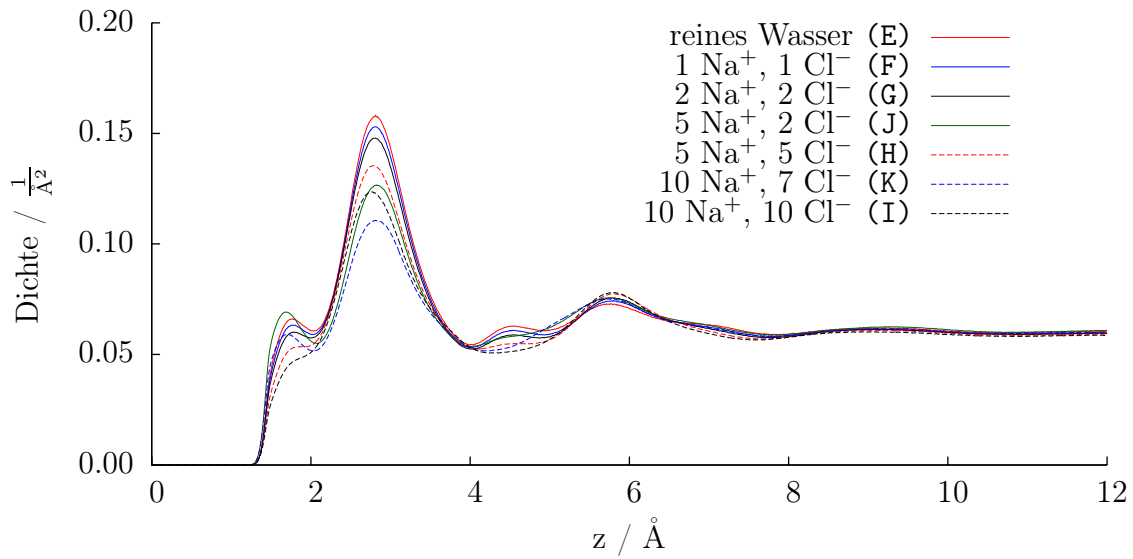


Abb. 5.7.: Wasserstoffflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Elektrolytkonzentration. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

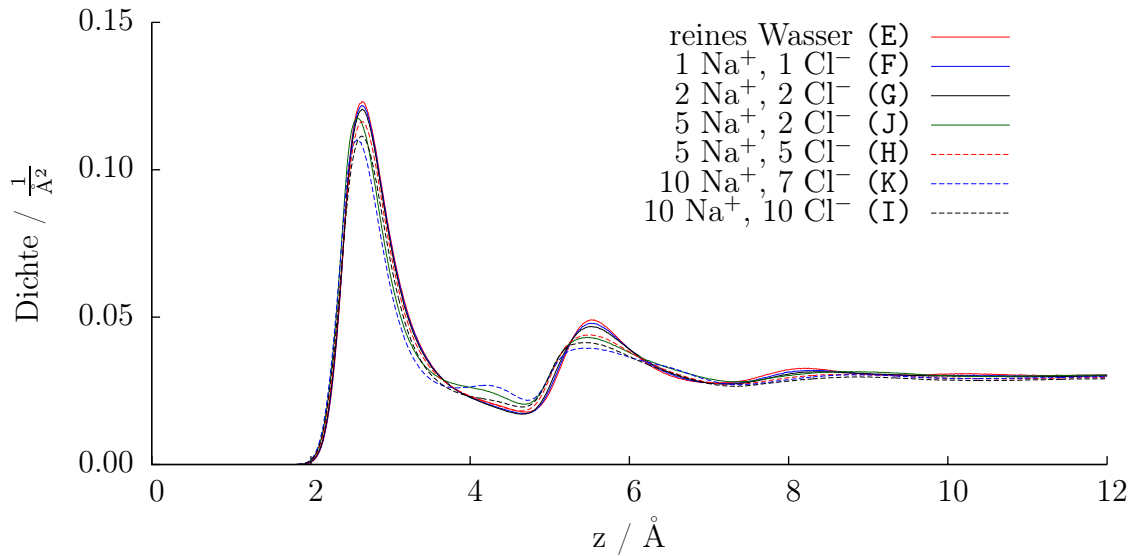


Abb. 5.8.: Sauerstoffflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Elektrolytkonzentration. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

von den oben gezeigten Verteilungen und werden daher direkt gegenübergestellt. Wie oben gezeigt lässt sich die Orientierung der ersten Wasserschicht einstellen. In Abb. 5.7 zeigt sich, dass bei festgehaltener hoher Oberflächenladungsdichte die Ausbildung der H-down Konfiguration ebenfalls durch zunehmende Elektrolytkonzentration unterdrückt wird. Für stöchiometrische Elektrolyte hängt die Höhe des ersten Wasserstoffpeaks unmittelbar von der Konzentration ab und sinkt mit deren Zunahme. Grund dafür ist vermutlich die

lokale elektrostatische Anziehung der Kationen, welche ebenfalls in den ersten Wasserschichten unspezifisch adsorbiert sind. Eine Sonderstellung nehmen die nichtstöchiometrischen Systeme ein, hier ist der erste Wasserstoffpeak zu kleineren Werten verschoben. Wie schon oben, folgt die zweite Schicht in ihrem Verhalten der ersten. Auch hier richtet sich die Schicht umso parallel zur Oberfläche aus, je parallel die erste Schicht ist.

Die Einführung eines Elektrolyten nimmt auch Einfluss auf die Struktur der Sauerstoffatome. Dies ist in Abb. 5.8 gezeigt. Durch die unspezifisch adsorbierten Kationen wird eine geringe Menge Wasser aus der ersten Wasserschicht verdrängt. In den nichtstöchiometrischen System bildet sich zwischen erster und zweiter Wasserschicht eine Schulter bzw. ein kleiner Peak aus. Dies deutet auf lokale Restrukturierung der Wasserschichten um die Kationen hin. Dieser Effekt ist ebenfalls in Abb. 5.9 für das System mit 5 Na^+ Ionen beobachtbar. Hier zeichnet sich allein dieses System dadurch aus, dass die Struktur der ersten beiden Wasserschichten verändert ist. Offenbar führen Kationen zu einer Umstrukturierung, wenn nicht ausreichend Gegenionen in der Lösung vorliegen.

Auch für die Wasserstoffverteilung (vgl. Abb. 5.10) findet man deutliche Umstrukturierungen durch die gelösten Ionen. Hier zeigt sich, dass Kationen und Anionen gegensätzliche Effekte auf die Wasserstruktur haben. Die unspezifisch adsorbierten Kationen verstärken den ersten Wasserstoffpeak und damit die Präferenz für die H-down Konfiguration. Anionen schwächen diese Präferenz ab, vermutlich durch das von ihnen verursachte elektrostatische Gegenpotential.

Wie dieses Gegenpotential beschaffen sein muss, kann Abb. 5.11 entnommen werden.

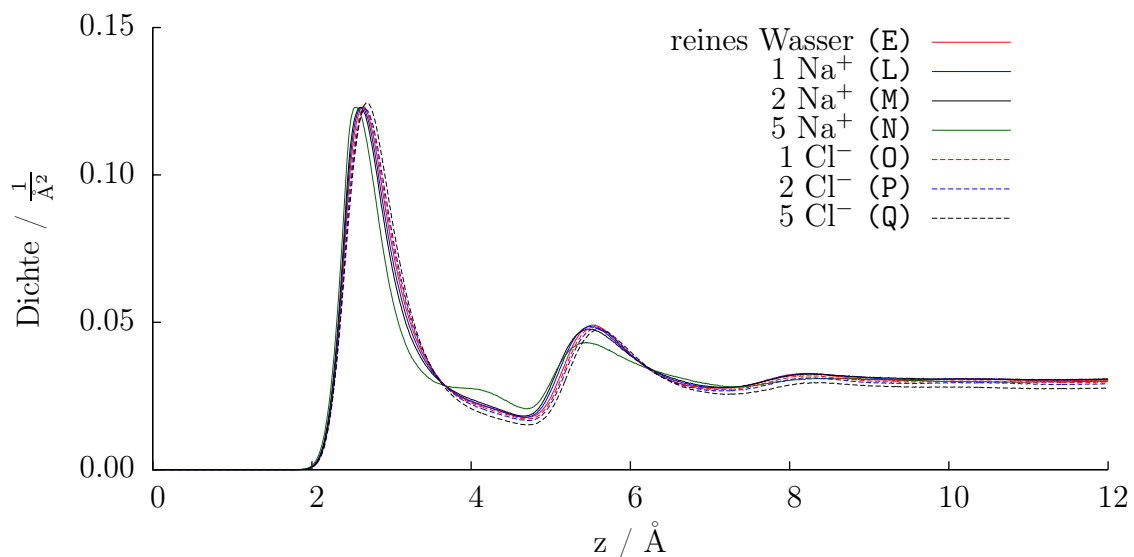


Abb. 5.9.: Sauerstoffflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Elektrolytkonzentration. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

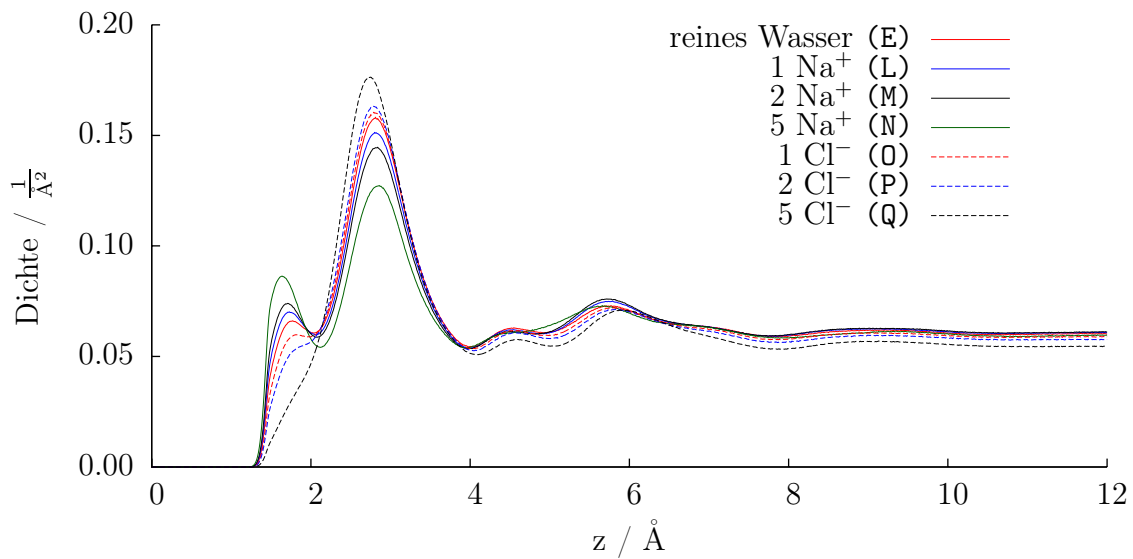


Abb. 5.10.: Wasserstofflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Elektrolytkonzentration. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Aufgrund fehlender Abschirmung neigen die Anionen dazu, sich in diesen artifiziellen Systemen am Rand zum Vakuum zu agglomerieren. Dadurch bilden diese Ionen ein Gegenpotential zur geladenen Oberfläche, welches den Potentialgradienten zur Oberfläche reduziert. Dies führt zu einem schwächeren elektrischen Feld in der Bulk-Region. Damit ist auch die direkt auf den Protonenkomplex wirkende Triebkraft reduziert. Komplementär dazu sind die Kationen bis zu der gezeigten Konzentration immer adsorbiert bzw. in der ersten Schicht teilsolvatisiert. Durch die Nähe zur Oberfläche ist die Oberflächenladungsdichte schon vor der ersten Wasserschicht deutlich abgeschirmt. Einzig die Wasserstoffatome der H-down Konfiguration spüren noch das unveränderte Feld, wie man aus ihrem verstärkten Vorkommen schließen kann. Die Anionenlächendichteverteilung für stöchiometrische sowie nichtstöchiometrische Elektrolyte ist in Abb. ?? gezeigt. Da die Kationen erst bei sehr hohen Konzentrationen die erste Wasserschicht verlassen und selbst dann ihre Dichte im Bulk sehr gering ist, wird darauf verzichtet ihre Verteilung abzubilden. Beginnt man mit geringen Elektrolytkonzentrationen, so zeigt sich die gleiche Verteilung wie bei den Systemen, die ausschließlich Anionen enthalten. Die Anionen tendieren dazu, die Entfernung zur Oberfläche zu maximieren. Mit steigenden Konzentrationen erhält man nun im Gegensatz zu oben keine Anreicherung am Rand des Wasserfilms. Stattdessen wird die Oberflächenladungsdichte von den Kationen so stark abgeschirmt, dass Anionen sich nahezu frei im Bulk bewegen können. Steigert man die Konzentration weiter, so streben Anionen verstärkt zur Oberfläche um die Distanz zu den Kationen in der ersten Wasserschicht zu minimieren. Im Extremfall lagern sich Anionen zwischen erster

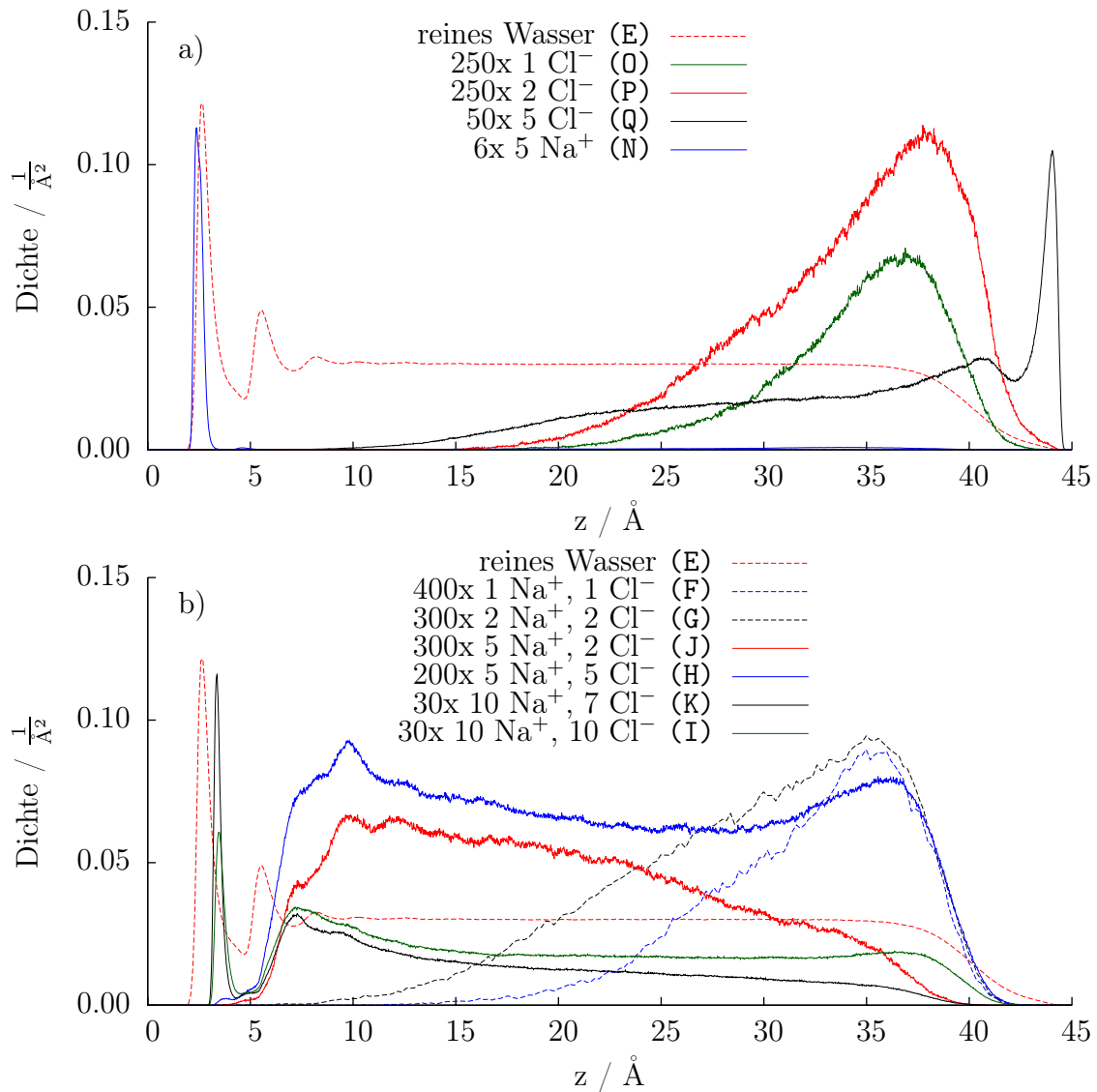


Abb. 5.11.: Ionenflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche für a) Einzelionen-elektrolyte und b) stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elektrolyte. Als Referenz ist die Sauerstoffflächendichte des Systems mit reinem Wasser (gestrichelt) mit dargestellt. Da die Ionendichte deutlich kleiner ist als die von Sauerstoff, sind sie mit jeweils unterschiedlichen Faktoren multipliziert. Diese dienen der besseren Darstellbarkeit und sind in der Legende den Systembezeichnungen vorangestellt. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

und zweiter Wasserschicht an. Für diese unterschiedlichen Ionendichteprofile sind ganz unterschiedliche lokale Wechselwirkungen für den Reaktionscluster zu erwarten, welche in Kap. 5.4 näher diskutiert werden.

Für Systeme mit heterogenen Oberflächenladungsdichten finden sich die in Abb. 5.12 dargestellten Wasserstoff- und Sauerstoffverteilungen. Die Sauerstoffverteilung ist nur bei hoher Anionenbedeckungsdichte verändert. Im Vergleich zu den anderen Systemen sind

die Wasserschichten dichter an die Oberfläche gerückt. Zusätzlich hat sich zwischen erster und zweiter Wasserschicht eine kleine Schulter ausgebildet, die auf lokale Strukturänderungen in der Umgebung der Ionen hindeutet. Vergleichbar mit der Wirkung der unspezifisch adsorbierten Kationen, die bereits zu beobachten war. In der Wasserstoffverteilung zeigt sich erneut, dass eine Meidung der H-down Konfiguration auch durch eine inhomogene Oberflächenladungsdichte erreicht werden kann. Eine Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte führt wie zuvor zu einer Präferenz für H-down Konfigurationen, während die Einführung von Defekten die gegenteilige Wirkung zeigt.

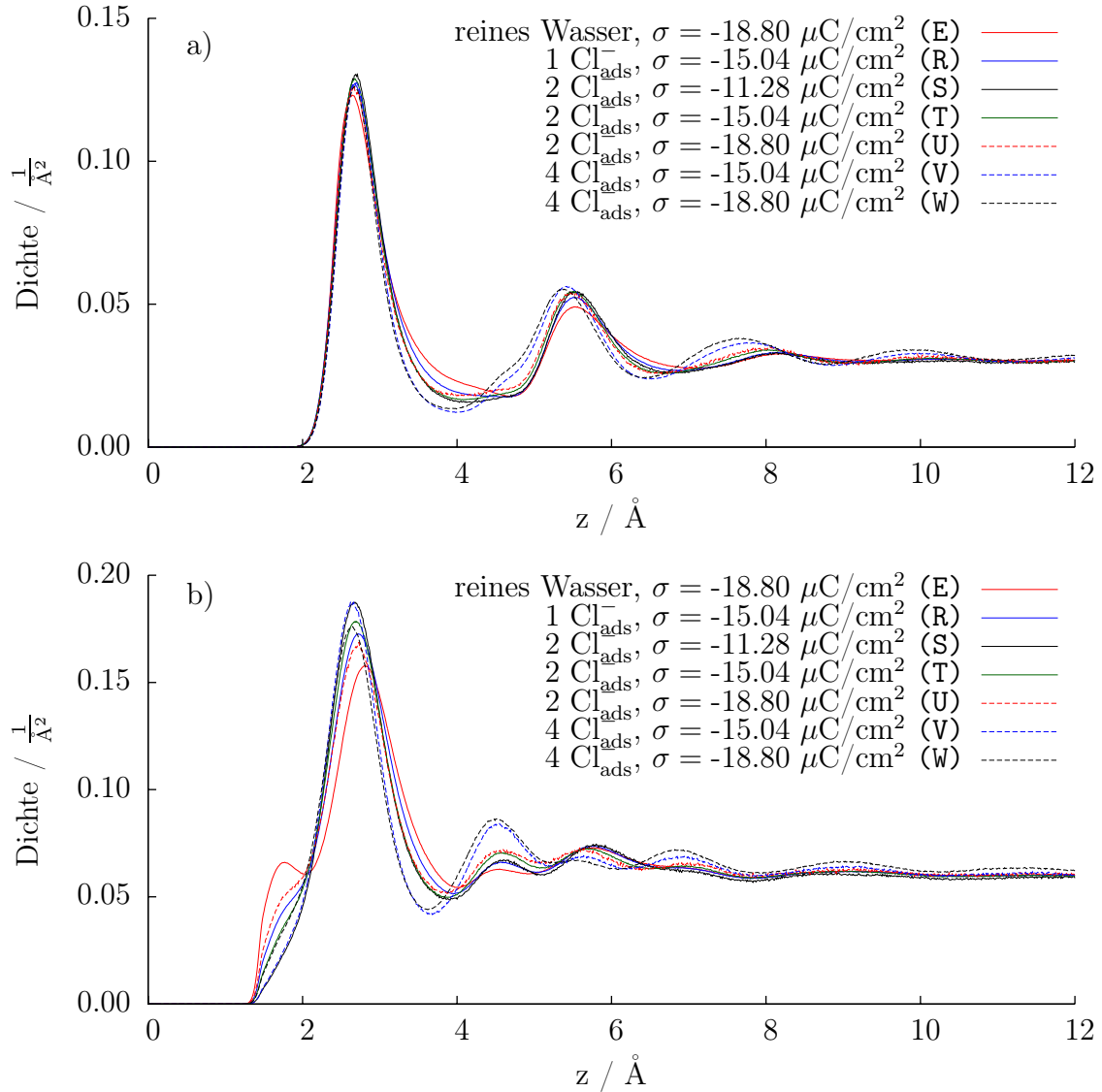


Abb. 5.12.: a) Sauerstoffflächendichte und b) Wasserstoffflächendichte gegen die Entfernung zur Oberfläche im Vergleich. Variiert ist die Zusammensetzung der Oberflächenladung. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

5.3. Struktur der Wasserkontaktschichten

Die Struktur des Wasserfilms in Richtung der Oberflächennormale war Gegenstand von Kap. 5.2, wobei in besonderem Maße auf die Struktur der ersten beiden Wasserschichten eingegangen wurde. In diesem Unterkapitel wird diese Untersuchung fortgeführt, allerdings lateral zur Oberfläche. Dabei werden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten und mittlere Distanzen als Funktion der Position über der Oberfläche betrachtet.

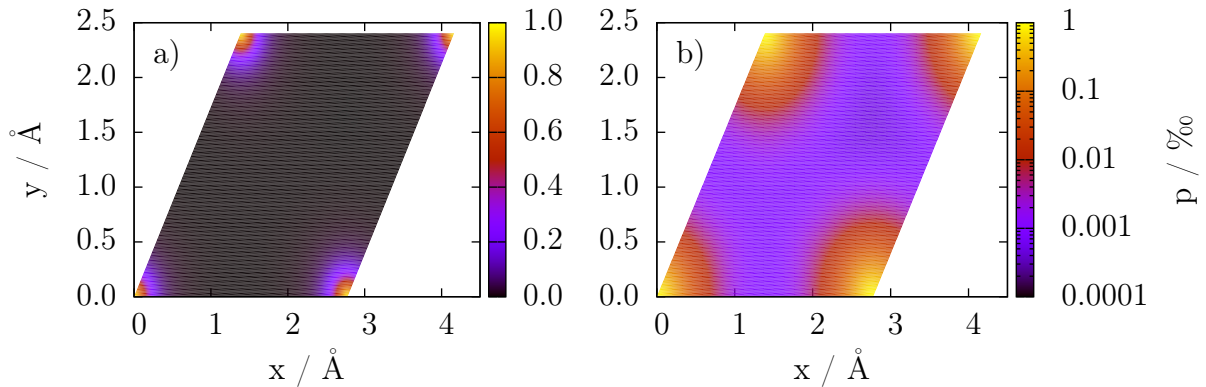


Abb. 5.13.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Sauerstoffatome in der ersten Wasserschicht mit a) linearer und b) logarithmischer Skala. Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Abb. 5.13 zeigt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Sauerstoffatomen in der ersten Wasserschicht, reduziert auf eine Elementarzelle der darunterliegenden Oberfläche. Die Ecken dieser Darstellung entsprechen dabei "atop" Positionen, die Mitte der Kanten und das Zentrum des Parallelogramms repräsentieren "bridge" Positionen. Die "hollow" Position ist mittig in den durch drei benachbarten Ecken aufgespannten Dreiecken zu finden. Die Auswahlkriterien der Schichten sind in Übereinstimmung mit den Dichteprofilen des vorangegangenen Kapitels gewählt. Dabei definieren die Minima der Dichteprofile die Grenzen der im folgenden betrachteten Schichten. Man erkennt, dass Sauerstoffatome sehr spezifisch auf den atop Positionen adsorbiert sind. In der linearen Darstellung ist praktisch keine andere Adsorptionsposition zu erkennen. Nur die logarithmische Auftragung offenbart, dass Sauerstoffatome eine gewisse Mobilität zeigen, allerdings keine anderen stabilen Adsorptionspositionen existieren. In Abb. 5.14 wird deutlich, wie sich diese Wechsel vollziehen.

In den typischen Adsorptionspositionen finden sich die kleinsten mittleren Distanzen zur Oberfläche. Diese stimmen gut mit dem Maximum des ersten Sauerstoffpeaks des Dichteprofiles überein. In den Übergangszuständen dazwischen ist die mittlere Distanz zur

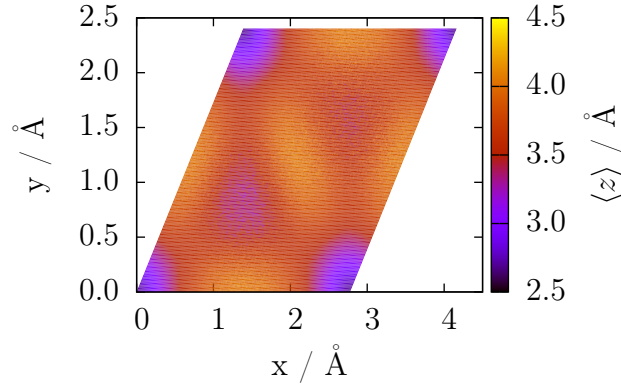


Abb. 5.14.: Mittlere Entfernung der Sauerstoffatome von der Oberfläche in der ersten Wasserschicht. Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Oberfläche deutlich größer. Dies zeigt, dass sich Sauerstoffatome beim Wechsel entweder in einem Bogen von atop Position zu atop Position bewegen oder nach oben in die zweite Schicht wechseln. In der Umkehrung würden diese Atome aus der zweiten Schicht Ersatz finden. Standortwechsel sind dabei über die bridge Position möglich. Das hier gezeigte System ist repräsentativ für alle untersuchten Systeme, daher wird auf entsprechende Darstellungen für andere Systeme verzichtet.

Gleiches gilt für die zweite Wasserschicht, wie in Abb. 5.15 gezeigt. Qualitativ unterscheiden sich die verschiedenen Systeme hier nicht. Im Vergleich zur ersten Schicht, fällt auf,

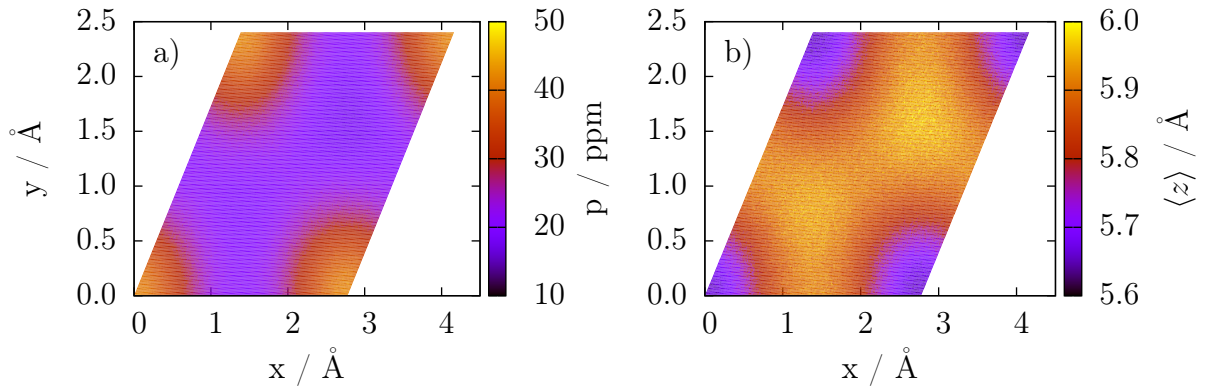


Abb. 5.15.: a) Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit und b) mittlere Entfernung von der Oberfläche der Sauerstoffatome der zweiten Wasserschicht. Die y-Achse ist in beiden Fällen identisch gewählt und daher nur einmal beschriftet. Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

dass wiederum die bevorzugte Position für Sauerstoffatome die atop Position ist. Jedoch ist die Verteilung deutlich breiter, die Struktur damit dynamischer. Ebenfalls ähnlich verhält sich die mittlere Distanz zur Oberfläche, welche an den atop Positionen die kleinsten Werte zeigt. Jenseits dieser Häufungspunkte hält sich Wasser im Mittel bei größeren Distanzen auf.

Analog zum Sauerstoff wird im Folgenden auch die laterale Verteilung der Wasserstoffatome untersucht. Da im letzten Kapitel in einigen Systemen die Ausbildung einer H-down Konfiguration beobachtet wurde, beginnt die Analyse mit eben diesem Sonderfall, welche im Folgenden als erste Wasserstoffschicht bezeichnet wird, selbst wenn das betrachtete Systeme nicht über einen ausgeprägten Peak an dieser Position zeigt. Die erste und zweite Wasserstoffschicht befinden sich also immer in der ersten Wasserschicht. Ihre Verteilungen sind in Abb. 5.16 gezeigt. Hier zeigt sich nun eindeutig, dass es sich bei der ersten Wasserschicht um die H-down Konfiguration handelt, da sich diese Wasserstoffatome nur über atop Positionen befinden und ihre mittlere Distanz zur Oberfläche kleiner ist als die

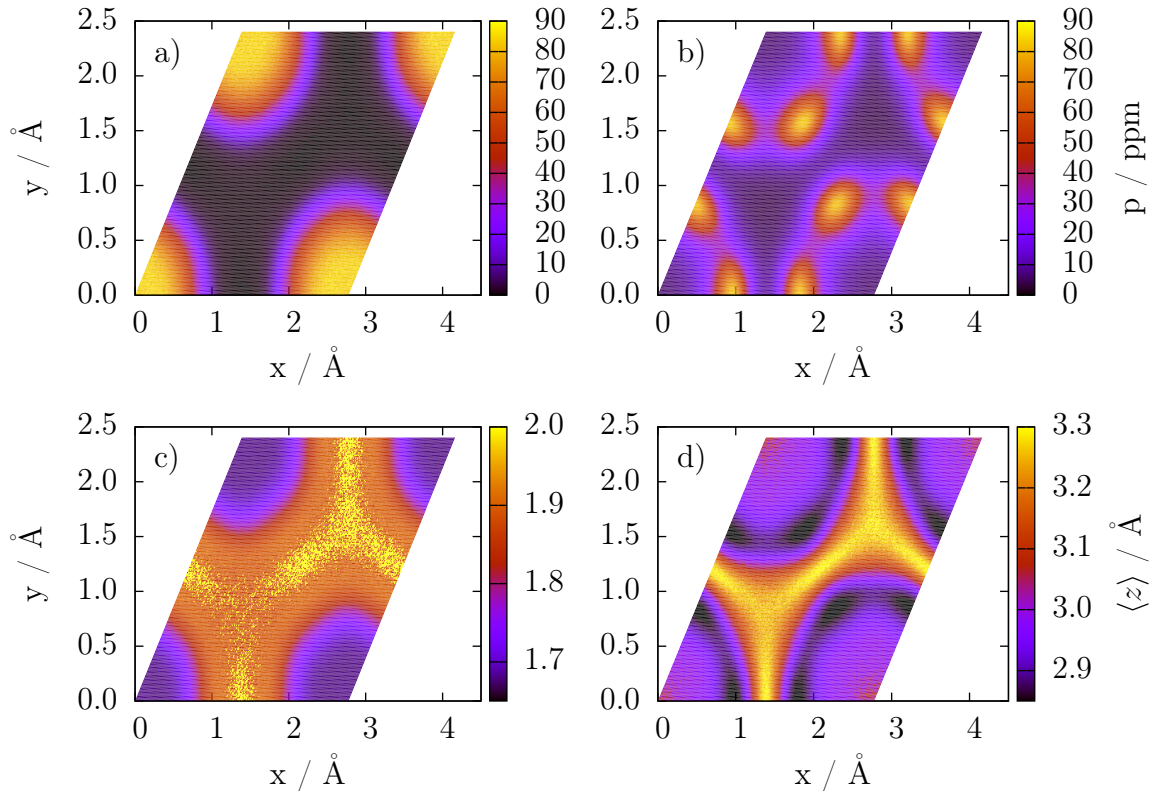


Abb. 5.16.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wasserstoffatome der a) ersten und b) zweiten Wasserstoffschicht, sowie die zugehörigen mittleren Entfernungen von der Oberfläche der c) ersten und d) zweiten Wasserschicht. Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

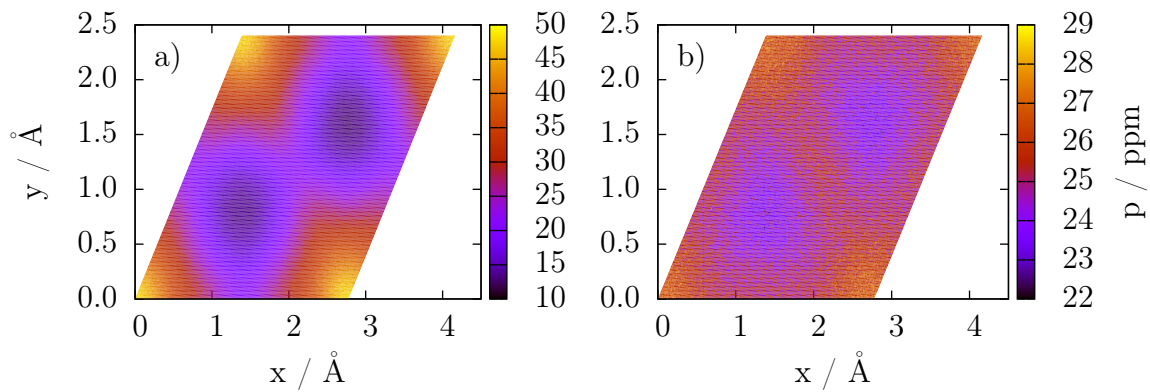


Abb. 5.17.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wasserstoffatome der a) dritten und b) vierten Wasserstoffschicht. Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

der ersten Sauerstoffschicht. Diese Wasserstoffatome befinden sich geometrisch betrachtet direkt unter den adsorbierten Sauerstoffatomen in einer geraden Linie normal zur Oberfläche. Die Verteilung der Wasserstoffatome ist deutlich stärker verbreitert als jene der Sauerstoffatome, da Sauerstoffatome durch ihre höhere Masse deutlich träger sind und durch das gewählte Kraftfeld stark auf der atop Position lokalisiert werden. Dies ist der geringen Masse der Wasserstoffatome geschuldet. Geschwindigkeitsfluktuationen führen bei den Wasserstoffatomen zu stärkeren Auslenkungen von der Grundzustandsstruktur. Die zweite Wasserstoffschicht weist 6 ausgeprägte Maxima in der Verteilung auf. Diese finden sich jeweils in 60° -Winkeln um die atop Position, somit wird deutlich, dass die Wasserstoffverteilung einer C_6 Symmetrie unterliegt. Daraus lässt sich folgern, dass die OH-Bindungen, die parallel zur Oberfläche liegen, in hohem Maße an einem Wassernetzwerk aus Brückenbindungen partizipieren.

Die beiden Wasserstoffschichten der zweiten Wasserschicht haben keine klare Struktur mehr, wie man Abb. 5.17 entnehmen kann.

5.4. Struktur der unspezifisch adsorbierten Na^+ -Ionen

Im Kapitel 5.3 wurde die Struktur der Kontaktschichten des Wassers untersucht, da diese wesentlich für die Propagation des Protons durch das Wassernetzwerk ist. Die Strukturen wurden dabei anhand von repräsentativen Beispielsystemen diskutiert. Obwohl sich alle Systeme in der Sauerstoffverteilung der Kontaktschichten sehr ähneln, ist der Einfluss von unspezifisch adsorbierten Na^+ -Ionen auf der Oberfläche dennoch signifikant. Die Anwesenheit dieser Ionen führt zu keiner merkbaren Änderung der globalen Verteilungseigenschaften der Kontaktschichten, jedoch machen sich lokale Einflüsse bemerkbar.

In Abb. 5.18 ist die Verteilung der Kationen auf der Oberflächenelementarzelle einiger Elektrolytsysteme, analog zu Abb. 5.13, gezeigt. Man erkennt Verteilungen die mit jenen des Sauerstoffs vergleichbar sind. Bei geringen Konzentrationen ist die atop Position die bevorzugte Adsorptionsposition für die Kationen, ebenso wie für Sauerstoff. Dies bedeutet, dass die Natriumionen die typische Adsorptionsposition des Sauerstoffs blockieren. Im Unterschied zu Sauerstoff gibt es jedoch höhere Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Adsorptionspositionen. Kationen in der ersten Wasserschicht sind also deutlich mobiler als das umgebende Lösungsmittel. Übergangszustände stellen dabei die bridge, sowie hollow Positionen dar. Mit wachsender Elektrolytkonzentration nehmen die Übergangszustände an Stabilität zu und werden schließlich zu lokalen Minima. Bei nichtstöchiometrischen Elektrolyten zeichnen sich die hollow und bridge Positionen als jene mit der größten Aufenthaltswahrscheinlichkeit heraus. Hier ist deutlich zu erkennen, dass sich die bevorzugte Adsorptionsposition verändert hat.

Um einen Eindruck von der Struktur der adsorbierten Kationen auf der Oberfläche zu erhalten werden im Folgenden zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen (kurz: $g_{2D}(r)$) in der xy-Ebene dargestellt. Die 2D-RDF ist eine auf eine zweidimensionale Ebene projizierte RDF Funktion. Dabei werden Vektoren zwischen zwei betrachteten Partikeln auf eine zweidimensionale Ebene projiziert und im Anschluss die Wahrscheinlichkeit bestimmt, mit der der projizierte Vektor eine bestimmte Länge zwischen r und $r+dr$ hat.

Die Normierung erfolgt dabei durch den entsprechenden Kreisring, im Gegensatz zur normalen RDF, bei der mit der Kugelschale normiert wird.

Die 2D-RDF Verteilung von Natrium relativ zu Natrium in der ersten Wasserschicht ist in Abb. 5.19 gezeigt. Für kleine Abstände zeigt sich eine große Fläche in der Natriumionen ausgeschlossen werden. Bei geringen Elektrolytkonzentration ist kaum ein weiteres Natriumion innerhalb dieser Fläche zu finden. Mit steigenden Konzentrationen nimmt die Wahrscheinlichkeit zu auch in geringsten Entfernungen ($\leq 3\text{\AA}$) Kationen anzutreffen.

Im Gegensatz zur 3D-RDF muss die Wahrscheinlichkeit bei $r = 0$ nicht zwingendermaßen null sein. Durch den Verlust der Informationen der dritten Dimensionen ist es möglich,

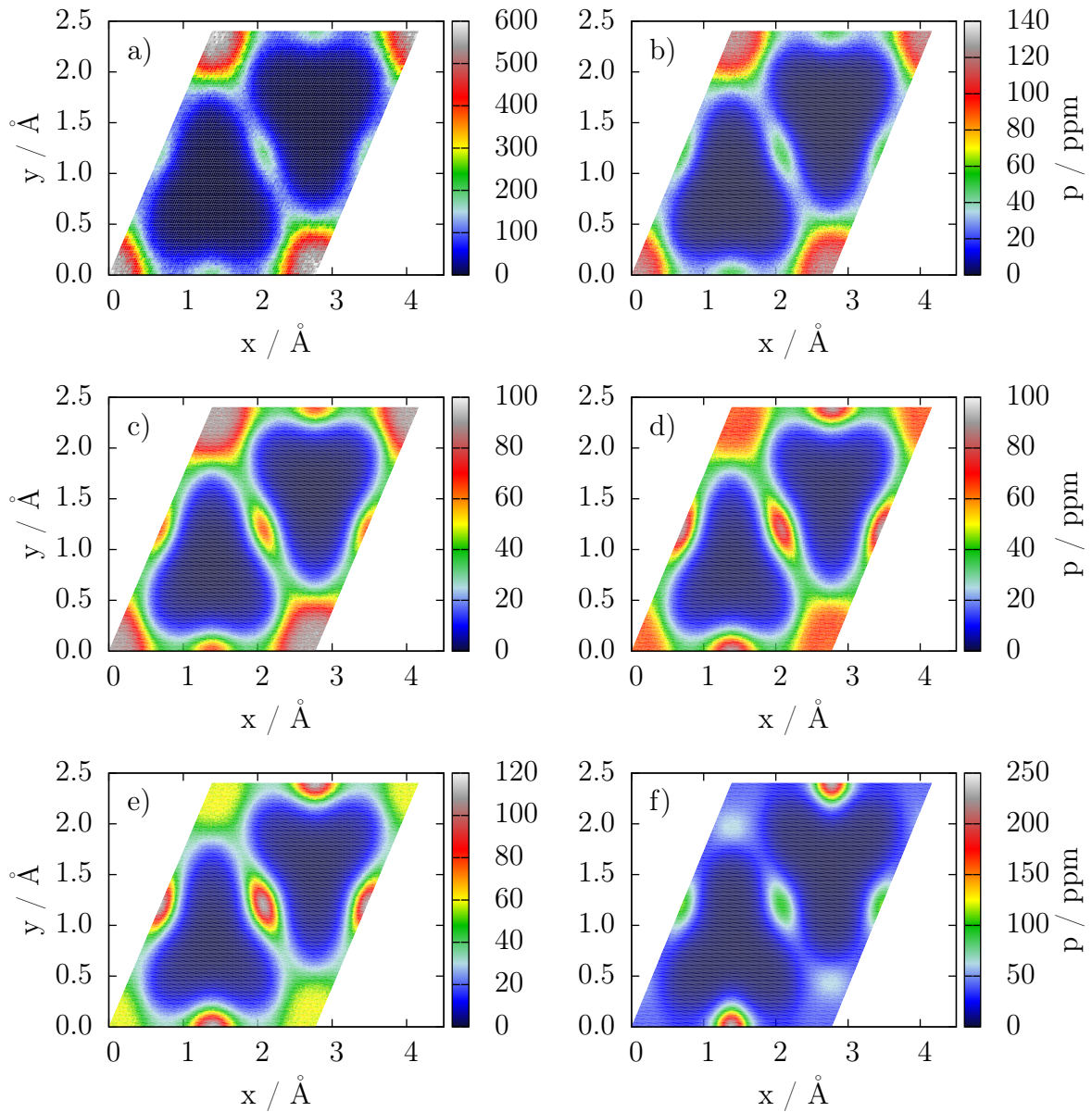


Abb. 5.18.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Na^+ -Ionen in der ersten Wasserschicht für Systeme mit folgenden Ionenzusammensetzungen: a) 1 Na^+ , 1 Cl^- (F), b) 2 Na^+ , 2 Cl^- (G), c) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H), d) 10 Na^+ , 10 Cl^- (I), e) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J), und f) 10 Na^+ , 7 Cl^- (K). Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

dass Natriumionen in unterschiedlichen Entfernungen von der Oberfläche einander passieren. Der erste Peak entspricht weder der nächsten noch der übernächsten atop Position auf der (111) Oberfläche. Stattdessen handelt es sich um die übernächsten bridge-Positionen, wie geometrisch und durch Vergleich mit Abb. 5.18 erkenntlich ist. Dies erklärt, warum Kationen diese Adsorptionspositionen bei hohen Elektrolytkonzentrationen verstärkt ein-

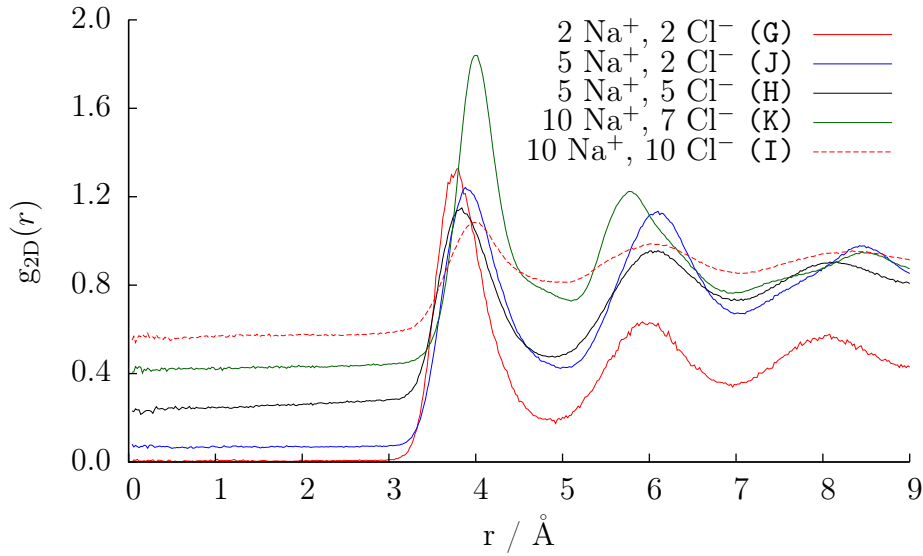


Abb. 5.19.: 2D-RDF zwischen Na und Na (beide aus der ersten Wasserschicht) für verschiedene Elektrolytsysteme. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

nehmen. Die Kationen erreichen eine sehr weitreichende Nahordnung.

Ähnlich ist die Wirkung der Kationen auf Wassermoleküle in der ersten Wasserschicht, wie in Abb. 5.20 anhand der Sauerstoffatome gezeigt ist. Die Sauerstoffverteilung zeigt ebenfalls, dass Kationen Wasser verdrängen und dafür die Sauerstoffadsorption auf der nächstgelegenen atop Position begünstigen. Die kleine Schulter bei niedrigeren Entfer-

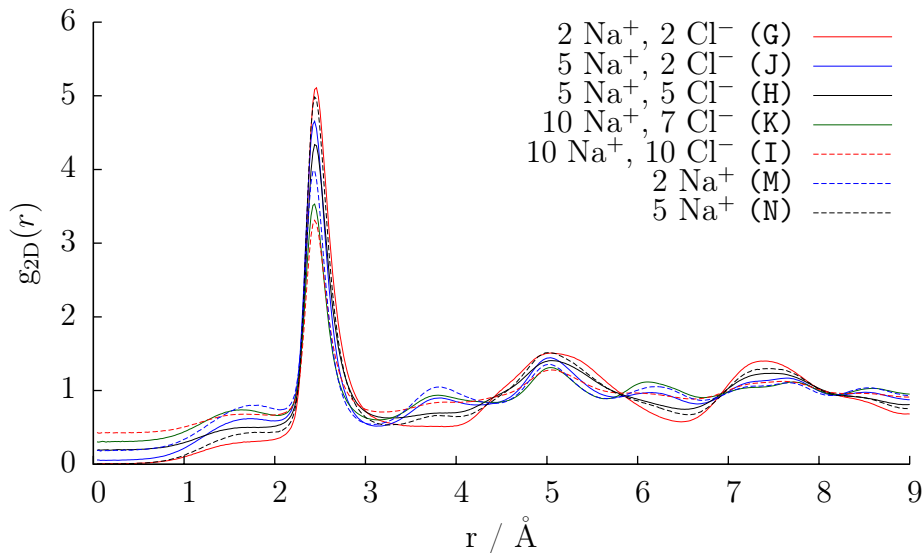


Abb. 5.20.: 2D-RDF zwischen Na und Ow (beide aus der ersten Wasserschicht) für verschiedene Elektrolytsysteme. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

nungen entsteht durch Kationen, die nicht auf den atop, sondern bridge- oder hollow Positionen adsorbiert sind. Man stellt fest, dass eine erhöhte Elektrolytkonzentration zu einem erhöhten Vorkommen an Wasser in der unmittelbaren Umgebung der Kationen führt. Der Einfluss ist ebenfalls langreichweitig, fällt jedoch schwächer aus als bei der Natrium-Natrium RDF in Abb. 5.19 zu beobachten war. Man kann also schließen, dass unspezifisch adsorbierte Kationen in der ersten Wasserschicht zu einer verstärkten Strukturierung von Wassermolekülen beitragen.

Einen Einblick in die laterale Verteilung der Kationen erhält man in Abb. 5.21. Dabei handelt es sich um zweidimensionale, bedingte Wahrscheinlichkeiten. Unter der Bedingung, dass sich ein Natriumion im Ursprung befindet (der Ortsvektor des Referenzions wird dem Nullvektor gleichgesetzt), findet man die umgebenden Natriumionen relativ zum Referenzion mit der dargestellten Wahrscheinlichkeit.

Bei geringen Elektrolytkonzentrationen verstärkt sich zunächst nur die Aufenthaltswahr-

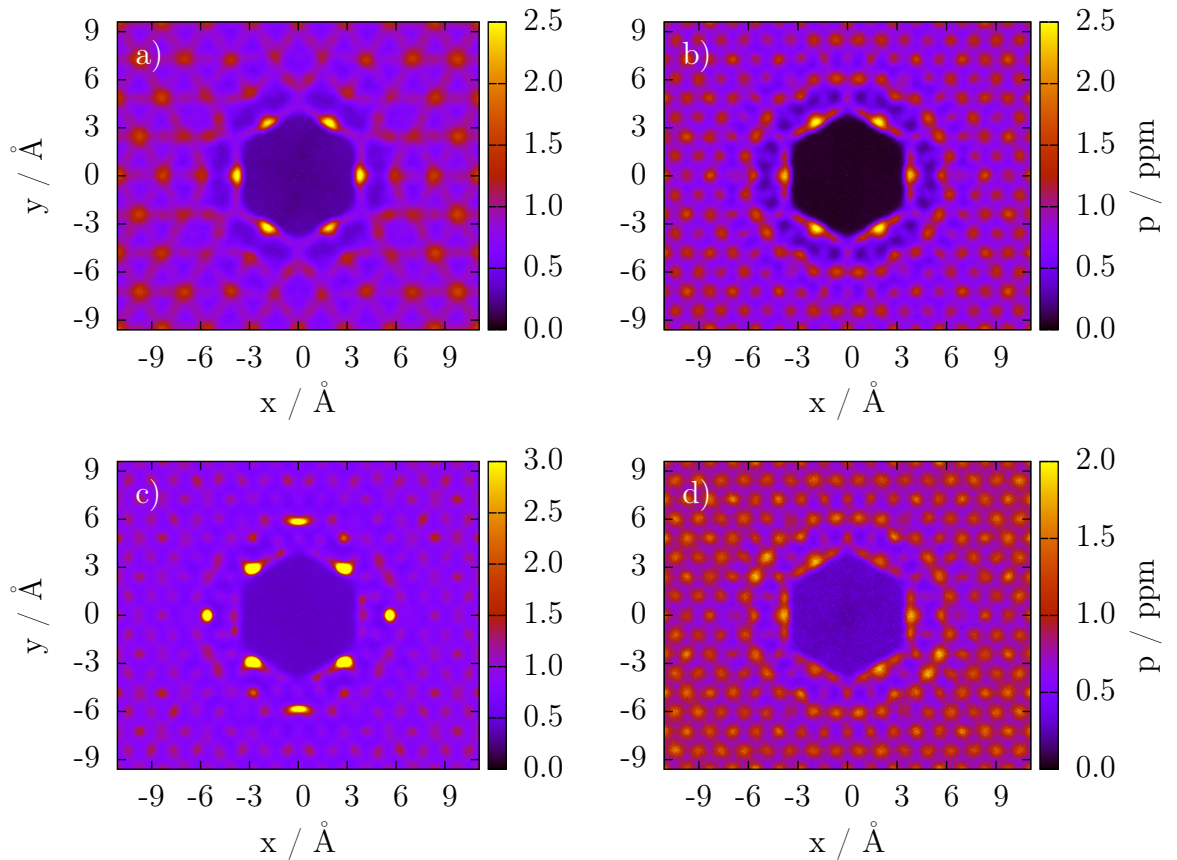


Abb. 5.21.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Natriumionen in der ersten Wasserschicht relativ zu einem Referenzkation welches in den Ursprung verschoben ist, für Systeme mit folgenden Ionenzusammensetzungen: a) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H), b) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J), c) 10 Na^+ , 7 Cl^- (K) und d) 5 Na^+ (N). Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Betrachtet werden verschiedene Elektrolytsysteme mit 512 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

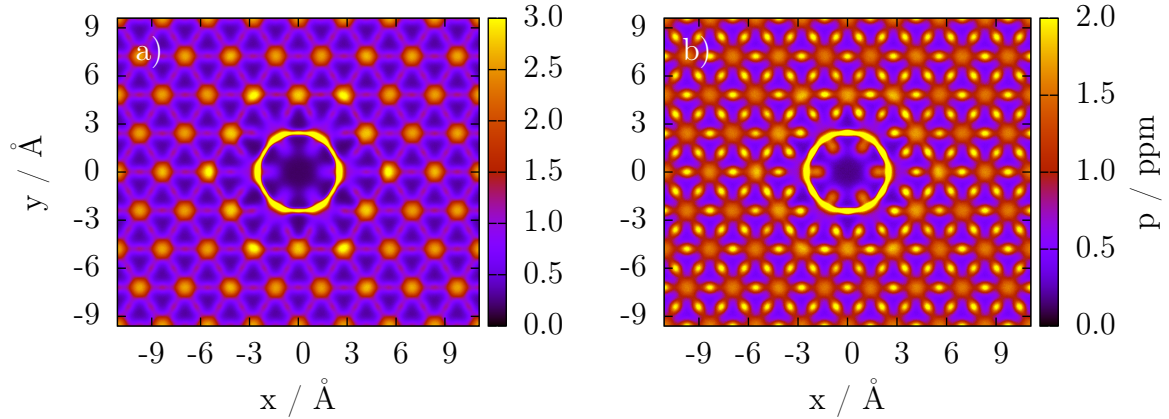


Abb. 5.22.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Sauerstoffatomen in der ersten Wasserschicht relativ zu einem Referenzkation welches in den Ursprung verschoben ist für a) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H) und b) 5 Na^+ (N). Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Betrachtet werden verschiedene Elektrolytsysteme mit 512 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

scheinlichkeit des nächsten Nachbarn, von denen es auf einem hexagonalen Gitter im Mittel sechs gibt und der Ausbildung eines deutlichen Dips zwischen dem nächsten und übernächsten Nachbarn. Bei höheren Konzentrationen zeigen sich kompliziertere Strukturen in denen zum Teil die nächsten Nachbarn unbeeinflusst bleiben, jedoch die dahinter liegenden übernächsten Nachbarn stabilisiert werden.

Die Struktur der Wassermoleküle in Anwesenheit der Kationen ist deutlich einheitlicher, wie in Abb. 5.22 zu sehen ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der nächsten und zum Teil der übernächsten Nachbarn ist hier erhöht. Bei Natriumüberschuss zeigt sich ein an-

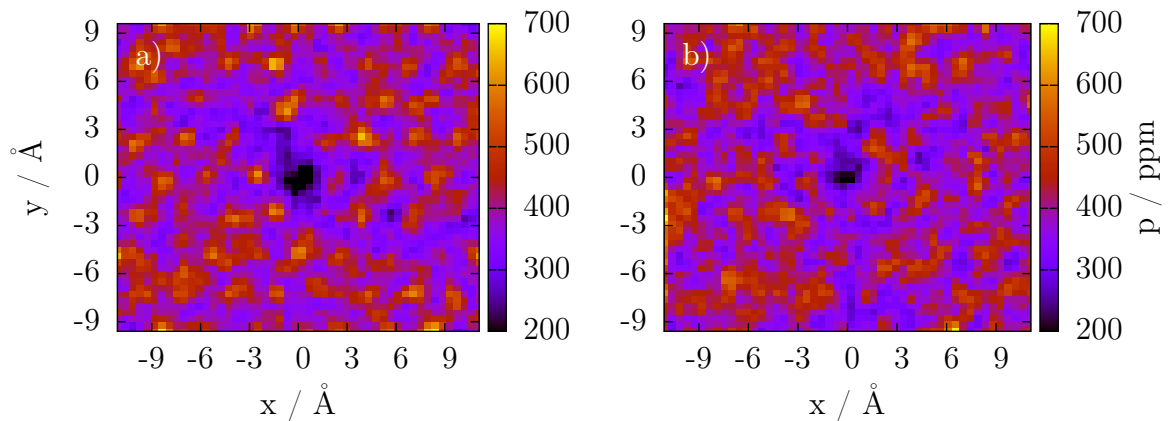


Abb. 5.23.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Kandidatatoms (HM) in der ersten Wasserschicht relativ zu einem Referenzkation welches in den Ursprung verschoben ist für a) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H) und b) 5 Na^+ (N). Die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert. Betrachtet werden verschiedene Elektrolytsysteme mit 512 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

deres Bild, welches aber allein auf die veränderten Adsorptionspositionen der Kationen zurückzuführen ist.

Zuletzt ist von Interesse, ob die Anwesenheit der Kationen auf der Oberfläche direkten Einfluss auf den Entladekandidaten (HM) nehmen kann. Diese Fragestellung ist schwer zu beantworten, da es nur ein HM-Atom pro Konfiguration gibt und daher die Statistik deutlich schlechter ausfällt. Einen Eindruck verschafft Abb. 5.23. Eine reduzierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Ursprunges ist zu erkennen. Zu beachten sind jedoch die verwendete Skala und die gröbere Auflösung, welche zur besseren Visualisierung gewählt wurden.

Eine strenge Exklusion findet nicht statt, aber tendenziell meidet der Entladekandidat die unmittelbare Nähe der Kationen. Auch korreliert der Entladepunkt wegen der stärkeren Lokalisierung der Wassermoleküle mit den Gitterplätzen.

5.5. Wasserverteilung bei Oberflächendefekten

Die Einführung von Ladungsdefekten auf der Oberfläche hat starken Einfluss auf die Wasserstruktur in den ersten beiden Kontaktschichten des Lösungsmittels. Die Ladungsdefekte sind in Form von adsorbierten Chloridionen realisiert, die mittels eines harmonischen Potentials an der Oberfläche gehalten werden. In diesem Unterkapitel wird detailliert auf die erste Wasserschicht eingegangen für Systeme mit mittlerer ($2 \text{ Cl}_{\text{ads}}^-$) und hoher Defektdichte ($4 \text{ Cl}_{\text{ads}}^-$). Da die heterogenen Ladungen der adsorbierten Anionen, im Vergleich zur Oberfläche, über eine sehr hohe Ladungsdichte verfügen, wird der Einfluss der homogenen Oberflächenladungsdichte vernachlässigt.

Die resultierende Verteilung von Wasser zeigt sich in Abb. 5.24 und Abb. 5.25. Abhängig von der Oberflächenbesetzung unterscheiden sich die entstehenden Überstrukturen, in welchen jeweils das Bezugssystem verschoben ist. Bei zwei adsorbierten Chloridionen folgt die Überstruktur einer (8×4) Geometrie, in der Notation nach Wood [84]. Die Überstruktur bei vier adsorbierten Chloridionen lässt sich in der Matrixdarstellung wie folgt beschreiben:

$$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$$

Die reguläre Struktur des Wassers ist anhand der Adsorptionspositionen der Sauerstoffatome gut nachvollziehbar. In allen Fällen sind die Projektionen auf die Überstrukturzellen so gewählt, dass sich die Adsorbate in den Ecken der Elementarzellen befinden.

Den Einfluss der Anionen sieht man nur undeutlich an der Sauerstoffverteilung. Für diese ist nur nachzuvollziehen, dass die nächste Nachbarschaft der Chloridionen für Sauerstoff

fatome unzugänglich wird. Im Gegensatz zu Natrium erreicht Chlorid eine vollständige Verdrängung von Wasser in der Umgebung.

Die Verteilung der Wasserstoffatome zeigt eine deutlich stärkere Beeinflussung durch die Anionen. Die typische C_6 Symmetrie geht in eine näherungsweise C_3 Symmetrie in unmittelbarer Nähe zu den Anionen über. Dabei ist eines der Wahrscheinlichkeitsmaxima häufig größer als die anderen beiden. In diesen Fällen gibt es folglich nur noch zwei stabile Strukturen für das Wasser.

Der Einfluss der Anionen entlang der kurzen Achse in der Überstrukturzelle ist viel dominanter als entlang der langen Achse. Bei zwei Adsorptionen werden in y-Richtung auch die übernächsten statt nur der nächsten Nachbarn beeinflusst. Bei vier Adsorbaten existieren entlang der kurzen Achse nur zwei direkte Nachbarn und ein übernächster Nachbar zum Chloridion. Auf diese Weise entsteht eine linienförmige Strukturierung der Wassermoleküle. Entlang der langen Achse wechseln sich somit periodisch Wassermoleküle mit starrer und weniger starrer Struktur ab.

Die offensichtliche Konsequenz der Ladungsdefekte auf der Oberfläche ist eine Versteifung der Wasserstruktur in der ersten Kontaktschicht. Dies ist nicht verwunderlich, da Wasser über ein ausgeprägtes Dipolmoment verfügt und dieses daher in Richtung der Ladungsdefekte orientiert. Erstaunlich ist jedoch die Stärke dieses Effekts, bezieht man die tatsächliche Anionenbedeckung mit ein. Für $2 \text{ Cl}_{\text{ads}}^-$ ist die Bedeckung $1/32$ und bei $4 \text{ Cl}_{\text{ads}}^-$ $1/16$. In letzterem Fall ist also nur jedes 16te Platinatom mit Chloridionen besetzt, jedoch ist die Hälfte der Kontaktwassermoleküle von der Versteifung betroffen. Diese Beobachtung ist nicht abhängig von der Systemgröße, da bei allen Oberflächenbedeckungen eine asymmetrische Strukturänderung der ersten Wasserschicht in der Umgebung der Chlori-

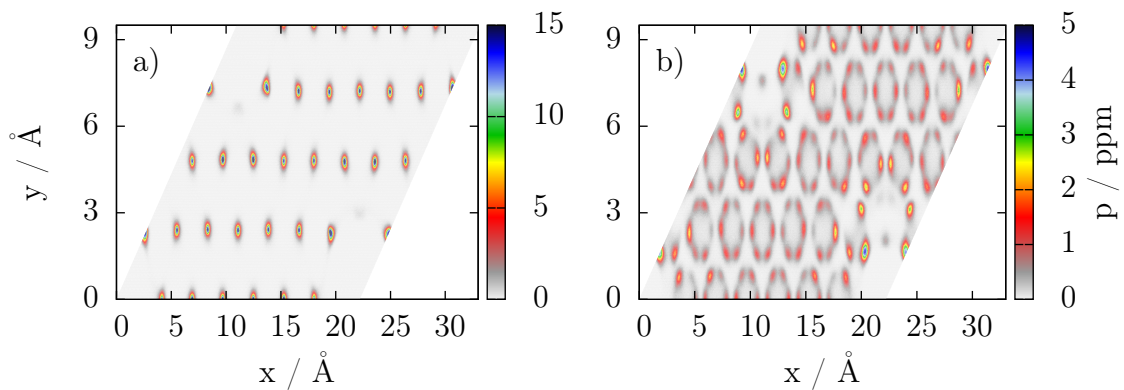


Abb. 5.24.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der a) ersten Sauerstoffschicht und b) der koplanaren Wasserstoffschicht der Kontaktlage in Anwesenheit von zwei Ladungsdefekten auf der Oberfläche und $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist auf die Überstrukturzelle des Systems projiziert und die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert.

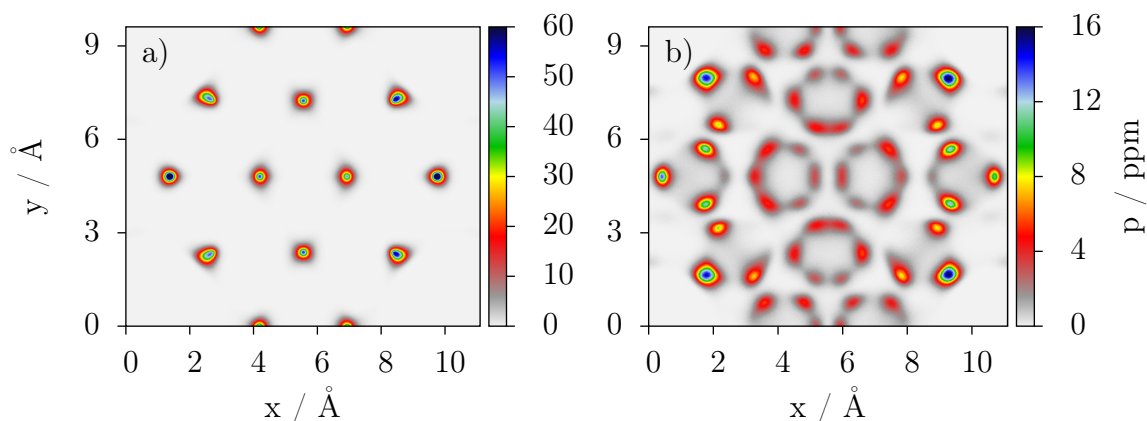


Abb. 5.25.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der a) ersten Sauerstoffschicht und b) der koplanaren Wasserstoffschicht der Kontaktlage in Anwesenheit von vier Ladungsdefekten auf der Oberfläche und $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung ist auf die Überstrukturzelle des Systems projiziert und die Summe aller Wahrscheinlichkeiten ist auf eins normiert.

dionen beobachtet wird. Die Ursache liegt vielmehr in der asymmetrischen Elementarzelle der unterliegenden (111) Oberfläche. Sie ermöglicht, dass entlang der kurzen Richtung ein Wassermolekül in einer Entfernung von 2.4 \AA verdrängt werden kann. Entlang der langen Richtung wird Wasser nur bei einem Abstand von 1.38 \AA (die Halbe Gitterkonstante von Platin) verdrängt. Der Strukturdefekt in der kurzen Richtung bewirkt die stärkere Versteifung der umliegenden Wassermoleküle.

5.6. Dipolverteilung an der Oberfläche

Neben der Adsorptionsposition von Wasser ist die Orientierung der Moleküle von Bedeutung, insbesondere für Systeme mit geringer scheinbarer Triebkraft. In solchen Fällen verharrt der Reaktionscluster lange Zeit in der ersten Wasserschicht, bevor die Entladung stattfinden kann. Offensichtlich ist die Reaktionsbarriere also mit der Orientierung des Wassermoleküls verbunden. In diesem Unterkapitel wird die Orientierung von Wasser anhand des intramolekularen Dipolvektors untersucht.

In Abb. 5.26 zeigt sich, dass die Wasserorientierung deutlich von der Oberflächenladungsdichte abhängt. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte ist der Dipolvektor in der Kontaktschicht stärker zur Oberfläche hin orientiert. Abseits der atop Position ist die Oberflächennormalkomponente am stärksten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesen Konfigurationen Wassermoleküle nicht an einem Wasserstoffbrückennetzwerk partizipieren können und somit stärker durch die Interaktion mit der Oberfläche dominiert werden.

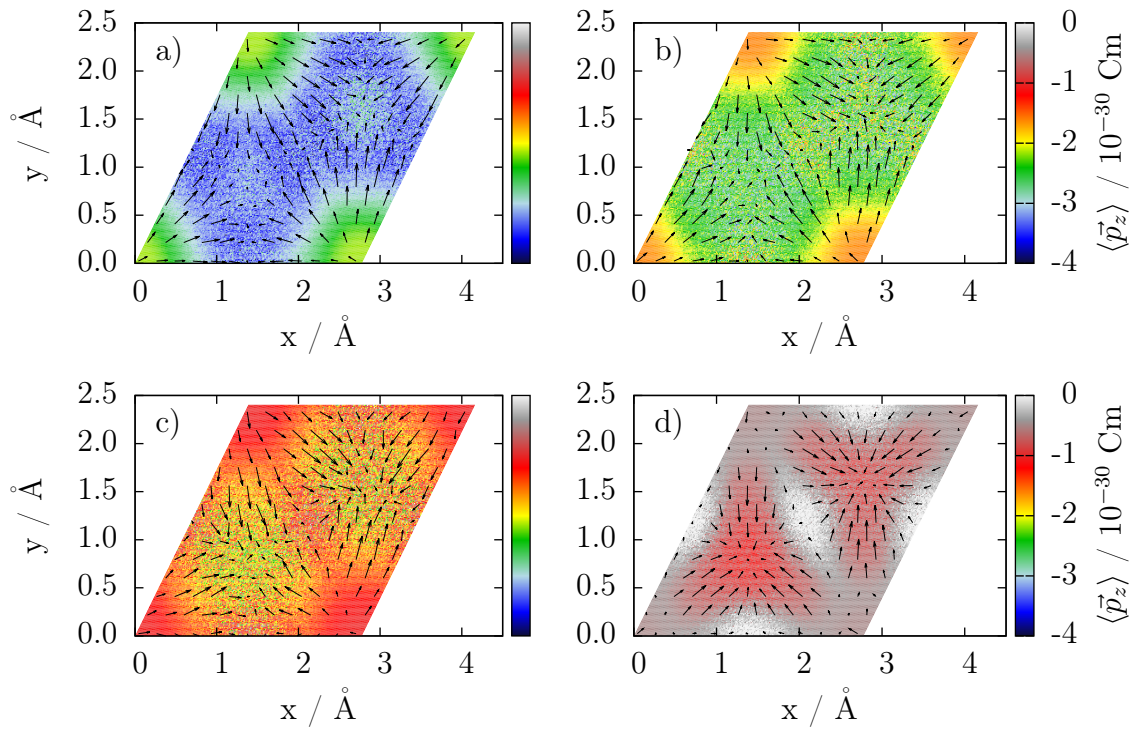


Abb. 5.26.: Dipolvекторverteilung der ersten Wasserschicht für a) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), b) $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B), c) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Farbcodiert ist die Normalkomponente, die oberflächenparallelen Komponenten sind durch Pfeile dargestellt. Alle Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

Die großen lateralen Komponenten des Dipolvекtors zeigen, dass Wasser permanent eine hohe Ordnung beibehält. An den Umkehrpunkten, also dort wo sich die Richtung des lateralen Dipolvекtors umkehrt, erkennt man, dass die Wasserstoffatome in den Übergangszuständen hochmobil sind und sich dem umgebenden Lösungsmittel schnell anpassen. Nur durch eine schnelle Reorientierung der Wasserstoffatome lässt sich eine so klare und schnelle Umkehrung erklären.

Die Anwesenheit von Chloridadsorbaten verstärkt die Struktur der ersten Wasserschicht, wie in Abb. 5.27 gezeigt ist. Die Länge der Vektorpfeile ist so gewählt worden, dass sie optisch mit der obigen Abbildung vergleichbar bleiben. Zu diesem Zweck wurden die Vektorpfeile um den Faktor 2 bzw. 4 verkürzt. Die tatsächlichen lateralen Dipolkomponenten sind also deutlich größer als ohne die Ladungsdefekte.

Die Normalkomponente auf der atop Position ist vergleichbar mit den adsorbatfreien Systemen, einzig die Übergangszustände weisen deutlich erhöhte Werte auf. Deutlich ist der Einfluss der Chloridadsorbate zu beobachten, welche ausschließlich in den bridge-Positionen parallel zur x-Achse vorkommen. Sie ziehen das elektrisch positive Ende der Wassermoleküle ($\text{H}^{\delta+}$) an und zeigen dies durch die markante Dipolausrichtung um die

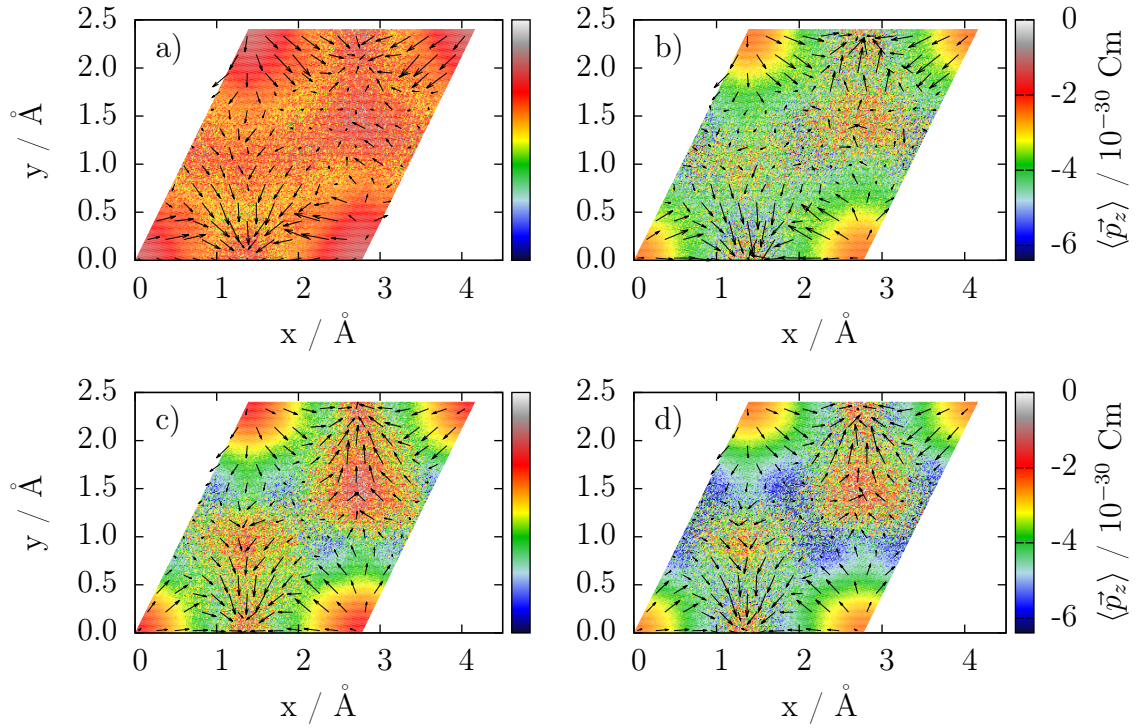


Abb. 5.27.: Dipolvektorverteilung der ersten Wasserschicht für a) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (S), b) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U), c) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (V) und d) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (W). Farbcodiert ist die Normalkomponente, die oberflächenparallelen Komponenten sind durch Pfeile dargestellt. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle. Im Vergleich zu Abb. 5.26 ist die Länge der Vektorpfeile, um den Faktor 2 (oben) bzw. 4 (unten), verkürzt worden.

bridge Position.

Auf ähnliche Weise erhöhen die unspezifisch adsorbierten Kationen die laterale Wasserstruktur in der ersten Wasserschicht (vgl. Abb. 5.28). Während die Kationen nur die laterale Struktur erhöhen, führt die zusätzliche Einführung von gelösten Anionen zu einer koplanaren Ausrichtung der Wassermoleküle in der Kontaktschicht. Einzig die atop Position weist noch eine nennenswerte Normalkomponente des Dipols auf.

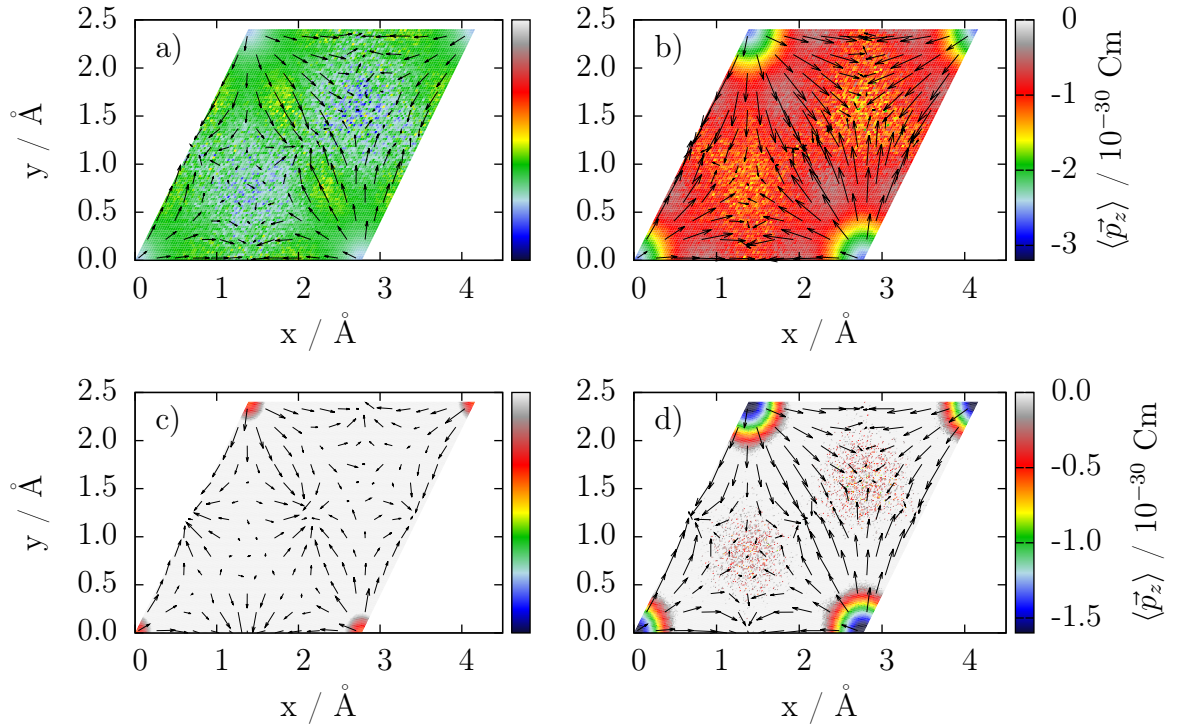


Abb. 5.28.: Dipolvektorverteilung der ersten Wasserschicht für a) 2 Na^+ (M), b) 5 Na^+ (N), c) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H) und d) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J). Farbcodiert ist die Normalkomponente, die oberflächenparallelen Komponenten sind durch Pfeile dargestellt. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Länge der Vektorpfeile ist identisch zu Abb. 5.26 gewählt worden.

5.7. Zusammenfassung

Im Bulk ist der Dipolvektor von Wasser, im zeitlichen und räumlichen Mittel, zur Oberfläche hin ausgerichtet. Dies ist umso stärker der Fall, je höher die Gesamtoberflächenladungsdichte ist, während Ionen in Lösung zu einer Minderung des absoluten mittleren Dipolvektors führen. Diese Minderung ist umso stärker, je mehr Ionen in Lösung vorliegen, unabhängig von den übrigen Verhältnissen. Da die Triebkraft im Bulk direkt von der Coulombinteraktion zwischen Reaktionscluster und Metall herührt, bedeutet eine geringe Ausrichtung des Dipolvektors entsprechend geringe Triebkräfte in diesem Bereich des Systems.

In vergleichbarem Maße ist die Dipolverteilung in der Kontaktschicht, bei größerer Oberflächenladungsdichte, stärker zur Oberfläche hin orientiert. Die Anwesenheit von Ionen führt auch hier zu einer koplanarerer Ausrichtung der Wassermoleküle.

Die Kontaktschicht des Wassers kann eine koplanare Ausrichtung oder eine H-down Konfiguration aufweisen. Bei hohen Oberflächenladungsdichten werden koplanare und H-down, sonst ausschließlich koplanare Orientierungen eingenommen. Die H-down Orientierung

kann durch Überschusskationen in der ersten Wasserschicht noch verstärkt werden. Adsorbierte oder gelöste Anionen hingegen tragen zu einer Reduktion der H-down Konfigurationen bei. Erstere durch die Ausrichtung des Wasserdipols zum Anion hin und letztere vermutlich durch das Gegenfeld, welches sie erzeugen. Dies gilt auch für Elektrolyte mit Kat- und Anionen, unabhängig ob sie stöchiometrisch sind oder nicht.

Gelöste Kationen sind aufgrund der hohen Oberflächenladungsdichten fast ausschließlich unspezifisch adsorbiert und bleiben somit innerhalb der ersten, teilweise zweiten Wasserschicht. Dort bevorzugen sie die atop Positionen bei geringen Elektrolytkonzentration und sind sehr mobil. Höhere Konzentrationen führen zu starken Natrium-Natrium-Korrelationen und verstärken die Stabilität von bridge-Positionen insbesondere bei nicht-stöchiometrischen Lösungen. Dies bewirkt zudem eine mehr oder weniger ausgeprägte, bis zu 6 Å reichende Nahordnung. Der Adsorptionsabstand ist relativ gering, so dass Wasser sowie andere Kationen lateral passieren können, ohne die Kontaktschicht zu verlassen. Anionen in Lösung maximieren die Distanz zur Oberfläche bei geringen Konzentrationen und lagern sich bei hohen Konzentrationen zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht an.

Wasser in der ersten Kontaktschicht ist wenig mobil und ordnet sich in hexagonalen Strukturen. Die zweite Lage ist weniger stark strukturiert und damit sehr viel mobiler. Sauerstoffatome befinden sich bevorzugt direkt über den Sauerstoffatomen der ersten Wasserschicht. Die Anwesenheit von Ionen in der Kontaktschicht, insbesondere Anionen, führt zu einer stärkeren lateralen Ausrichtung.

6. Untersuchungen zum Protonenkomplex

6.1. Dynamik der Reaktionskoordinate

Betrachtet man die Entladungsreaktionen von Protonen auf Metalloberflächen, so ist die natürlichste und einfachst mögliche Reaktionskoordinate die Entfernung von der Oberfläche selbst. In einem detaillierten Bild mag einem die Wahl des euklidischen Abstandes zum nächstgelegenen Metallatom als aussagekräftigere Größe vorkommen. Diese hat jedoch den Nachteil, dass der so gewählte Abstand zusätzliche geometrische Informationen enthält, die für die Reaktion möglicherweise nicht von Bedeutung sind. Um die Analyse von einem möglichst einfachen Blickwinkel zu starten, wird also ausschließlich die "z"-Komponente des Abstandes zwischen Proton und Oberfläche zugrunde gelegt. Aufgrund der vielfach möglichen Reaktionspfade der beteiligten Grotthuss Sprünge sowie der Reaktion mit der Oberfläche kann dieser Ansatz nur als vereinfachtes Bild dienen.

6.1.1. Reines Wasser

Gemittelte Reaktionskoordinate

Für die folgenden Mittelwerte wird folgende Definition verwendet:

$$\langle z_{t_0} \rangle(t; X) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \vec{z}_i(t + t_0; X) \quad (6.1.1)$$

$$\vec{z}_i(t; X) = \begin{cases} \vec{z}_i(t; X), & \text{für } t_0 \leq t \leq T_i + 2.5 \text{ ps} \\ \vec{z}_i(T_i + 2.5 \text{ ps}; X), & \text{für } t > T_i + 2.5 \text{ ps} \end{cases} \quad (6.1.2)$$

Hierbei stellt X einen Parameter dar, welcher die Identität des betrachteten Teilchens festlegt. N ist die Anzahl an beitragenden Trajektorien, T_i ist die Gesamtzeit für die Trajektorie i , die für die Entladung notwendig war. t_0 ist der Startpunkt der Mittelung und ist hier als der Startpunkt der dynamischen Trajektorien gewählt, daher $t_0 = 0$. Für $t_0 \neq 0$ ließe sich die Mittelung auf die Zeitachse verschieben. Die Wahl, dass Trajektorien genau 2.5 ps nach der Entladung gestoppt werden, ist willkürlich, wurde aber bei allen Simulationen systematisch eingehalten und muss bei der Analyse demzufolge mitberücksichtigt werden. Zu beachten ist, dass die kontinuierliche Fortsetzung der Beiträge zum Mittelwert für große Zeiten wichtig für die Mittelung ist, da alle Trajektorien unterschiedliche Entladezeiten haben. Ohne diese Fortsetzung würde das Beenden einzelner Trajektorien zu mathematischen Unstetigkeiten in der Funktion $\langle z_{t_0} \rangle(t; X)$ führen. Die Zeitabhängigkeit wird im Folgenden nicht mehr explizit ausgeschrieben.

In Abb. 6.1 ist der mittlere Abstand des Protons zur Platinoberfläche gezeigt. Charakteristisch für den beobachtbaren Abstand ist, dass er nach einer Induktionsperiode in exponentieller Form abnimmt und asymptotisch gegen einen Wert strebt, der dem mittleren Abstand eines adsorbierten Wasserstoffatoms entspricht. Erkennbar ist ebenso die Abhängigkeit der Entladezeit von der Oberflächenladung. Mit abnehmender Oberflächenladung fällt der mittlere Abstand langsamer ab, typische Entladezeiten werden somit größer.

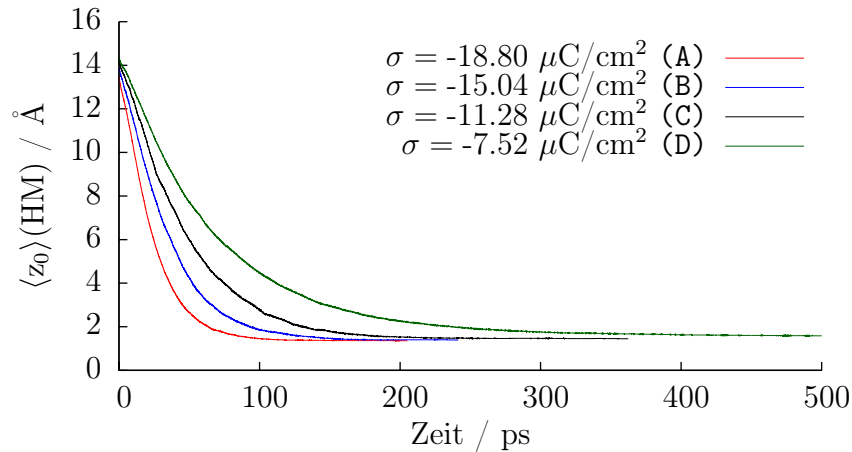


Abb. 6.1.: Abstand zwischen Proton und Oberfläche, gemittelt vom Startpunkt der Trajektorie, für Modellsysteme mit jeweils 256 Wassermolekülen. Variiert ist die Oberflächenladung.

Aus dieser Art der Betrachtung lässt sich keine Aussage über die Art der Entladung machen. Schrittweise Reaktionen sind nicht von konzertierten zu unterscheiden.

Einen ersten Einblick ermöglicht Abb. 6.2. Indem man zwischen Bulkzuständen, erster und zweiter Wasserschicht und dem entladenen Proton unterscheidet, wird deutlich, dass Pro-

tonen sich nur kurz in den oberflächennächsten Schichten aufhalten verglichen mit ihrer Aufenthaltsdauer im Bulk. Die Aufenthaltsdauer in den ersten Schichten steigt erheblich mit geringerer Oberflächenladung. Der Beitrag zur Gesamtentladezeit wird nennenswert. Die hohe Aufenthaltsdauer im entladenen Zustand ist durch die artifizielle Verlängerung der Trajektorie nach Definition (6.1.1) bedingt. Sie stellt den Endzustand jeder Trajektorie dar.

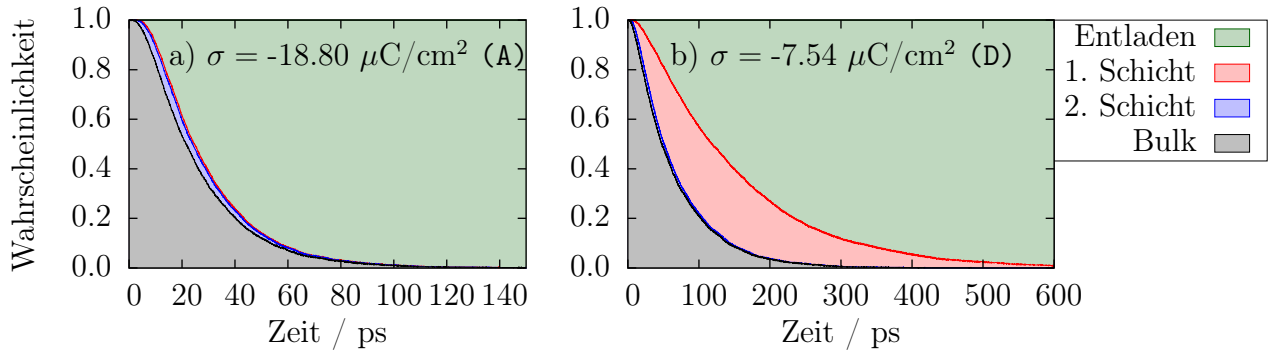


Abb. 6.2.: Gemittelter Aufenthaltsort des Protons gegen die Zeit für ein System mit a) hoher und b) geringer Triebkraft. Beide Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle. Das Proton kann sich hier an einem von 4 Orten im System befinden. Entweder das Proton befindet sich im Bulk, in der ersten oder zweiten Wasserschicht oder ist entladen und adsorbiert auf der Oberfläche. Die Wasserschichten werden anhand der Dichteprofilminima aus Kap. 5.2 der Sauerstoffatome festgelegt. Die Summe aller Aufenthaltswahrscheinlichkeiten ist immer 1, da die Trajektorienanzahl eine Erhaltungsgröße ist.

Grundsätzlich setzt sich die Zeitabhängigkeit, der mittleren Distanz zur Oberfläche, aus zwei Beiträgen zusammen. Erstens der Migration zur Oberfläche und zweitens der Entladungsreaktion selbst. Im Vergleich zur Migration ist die Entladungsreaktion um ein Vielfaches schneller. Durch die verwendete Definition des Mittelwertes trägt eine Trajektorie nach ihrer Entladung nur noch durch einen konstanten Beitrag bei. Es ist also zu erwarten, dass der Mittelwert mit zunehmender Zeit immer weiter abflacht, da mehr und mehr Entladungsreaktionen in den Trajektorien stattfinden. Um beide Beiträge zum Mittelwert aufzuschlüsseln wird im folgenden die Zeitabhängigkeit der Funktion

$$n(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \Theta(T_i - t) \quad (6.1.3)$$

betrachtet. $n(t)$ ist die relative Anzahl an Trajektorien die zum Zeitpunkt t noch nicht entladen sind, hiernach Entladefunktion genannt. Θ ist die Heaviside- oder auch Stufenfunktion, T_i ist wie zuvor die Entladezeit der Trajektorie i und N die Anzahl der Trajektorien. Mit zunehmender Zeit ist t für immer mehr Trajektorien i größer als die Entladezeit T_i . Da die Heaviside-Funktion $\Theta \equiv 1$ ist solange das Argument ≥ 0 ist und null sonst,

werden die Beiträge der einzelnen Funktionen im Laufe der Zeit von 1 auf 0 wechseln. Damit läuft $n(t)$ gegen Null für große Zeiten. Die Zeitabhängigkeit dieser Funktion ist in Abb. 6.3 dargestellt.

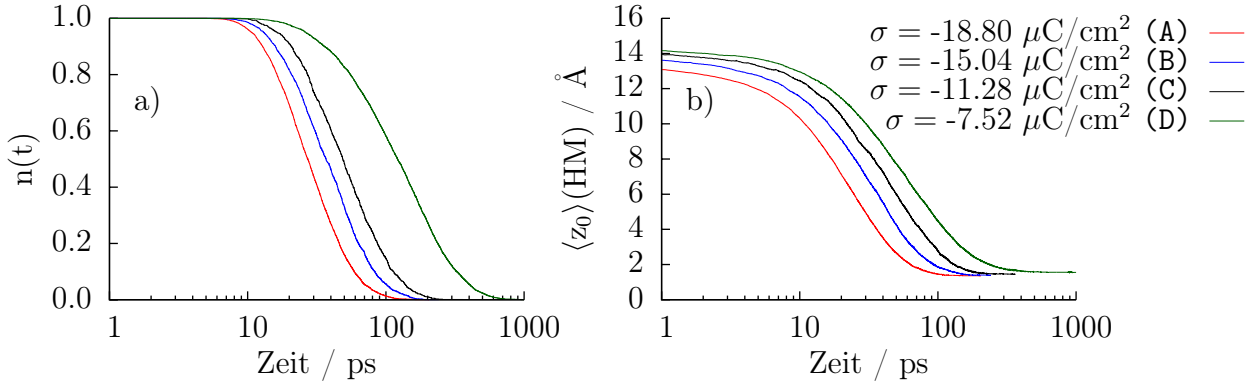


Abb. 6.3.: a) Relative Anzahl an nicht entladenen Trajektorien gegen die Zeit nach Definition (6.1.3) und zum Vergleich b) der Protonen-Oberflächen Abstand aus Abb. 6.1 gegen eine logarithmische Skala.

Anhand dieser Abbildungen kann man genauer zwischen der Drift-Region und der entladungsdominierten Region unterscheiden. In der Drift-Region wird das Proton zur Oberfläche transportiert, es finden noch keine Entladungsreaktionen statt. Man erkennt dies daran, dass sich, in der logarithmischen Darstellung, für kleine Zeiten keine Gerade einstellt. Die Form der Abstandsfunktion weicht zudem noch einmal bei $n(t) < 0.1$ von der Exponentialform ab.

Hier ist der wahrscheinlichste Grund, die abnehmende Zahl von statistischen Ereignissen. Der Bereich der linearen Drift endet nach ca. 7-10 ps. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Zeitpunkt frühester Entladungsreaktionen. Diese starten je nach Oberflächenladungsdichte zwischen 10 und 20 ps. Ganz ähnlich zur Abstandsfunktion hat $n(t)$ eine exponentielle Form in einem mittleren Zeitintervall. Für $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist dies beispielsweise im Intervall zwischen 20 und 40 ps der Fall. Davor finden transportlimitiert noch zu wenige Entladungen statt, während zum Ende hin immer mehr Trajektorien durch die artifizielle Verlängerung nur durch eine Konstante beitragen.

Entladungsverteilungen

Aufgrund der "biased random walk"-Eigenschaften der Simulationen ergibt sich, dass die Entladezeit eine Zufallszahl mit einer charakteristischen Halbwertsbreite ist. In Abb. 6.4 sind die Entladeverteilungen von zwei Systemen gezeigt. Charakteristisch für alle Verteilungen dieser Art ist, dass es ein Maximum der Entladezeiten gibt und die Wahrscheinlichkeit für größere Entladezeiten monoton abfällt. Die Ausbildung des Maximums ist der

Tatsache geschuldet, dass es eine endliche Transportzeit gibt, während der die Protonen zur Oberfläche migrieren müssen. Sowohl die Position des Maximums als auch die abfallende Flanke sind abhängig von der Oberflächenladung. Das Maximum verschiebt sich zu höheren Werten bei geringerer Oberflächenladung und ist weniger stark ausgeprägt. In gleichem Maße wird die Flanke mit abnehmender Oberflächenladungsdichte flacher.

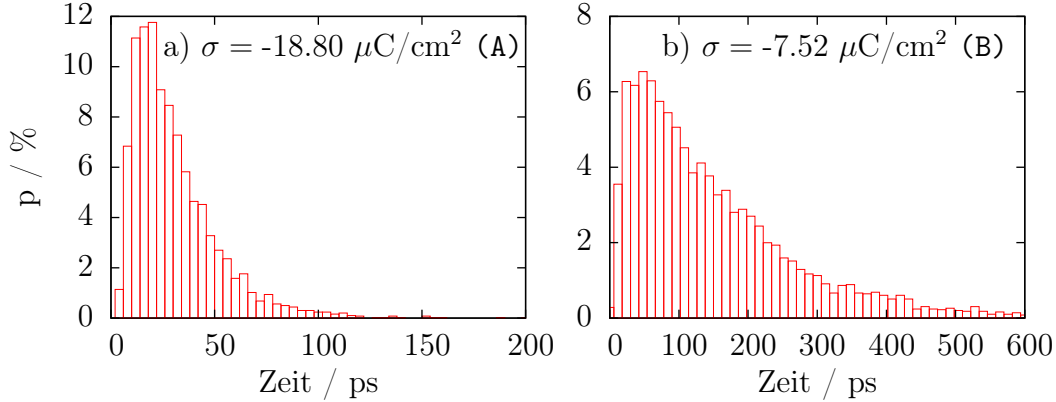


Abb. 6.4.: Verteilung der Entladezeiten für ein System mit a) hoher und b) geringer Triebkraft. Beide Systeme beinhalten 256 Wasser Moleküle.

Aus den Verteilungen der verschiedenen Systeme lassen sich Mittelwerte für die Entladezeiten bestimmen. Die gemittelten Entladezeiten verhalten sich zu den Reaktionsraten k wie folgt:

$$T = \frac{1}{k} \quad (6.1.4)$$

In dynamischen Reaktionen ist die Entladezeit eine Zufallszahl und muss somit über viele Reaktionsereignisse gemittelt werden:

$$\langle k \rangle = \left\langle \frac{1}{T} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{T_i} \quad (6.1.5)$$

Setzt man die so gewonnene Reaktionsrate wieder in (6.1.4), so erhält man eine mittlere Entladezeit $\langle T \rangle$.

Indem man erst die gemittelte Rate und mit dieser die gemittelte Entladezeit berechnet, vermeidet man, dass sehr lange andauernde Trajektorien einen zu starken Einfluss auf den Mittelwert haben, den diese gehen reziprok in die Bestimmungsgleichung ein. Dies wird hier erreicht, da die Entladezeit reziprok in den Mittelwert eingeht. Die physikalische Rate ist vor allem durch die schnell entladenden Protonen dominiert. Protonen, die für längere Zeit nicht mit der Oberfläche reagieren, würden als nicht-reaktive Teilchen unberücksichtigt bleiben. Somit tragen sie auch in der Praxis nur geringfügig zur mittleren Rate bei. Sie tragen so auch nur geringfügig zur mittleren Rate bei.

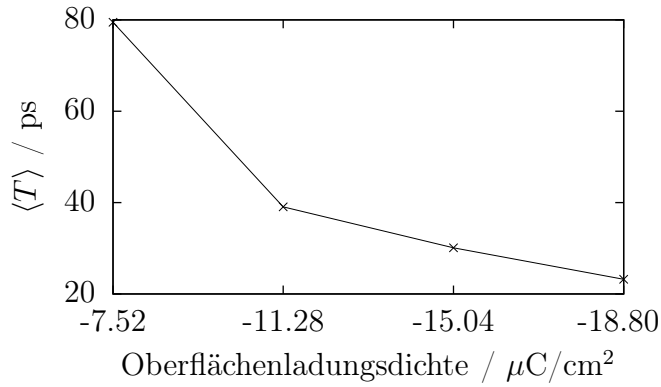


Abb. 6.5.: Gemittelte Entladezeit gegen Oberflächenladungsdichte (A-D) nach der Definition (6.1.4) und (6.1.5). Alle Systeme beinhalten 256 Wasser Moleküle.

Wie erwartet fällt die mittlere Entladezeit monoton mit der Oberflächenladungsdichte, wie in Abb. 6.5 gezeigt. Es scheint bei großen Oberflächenladungsdichten einen näherungsweise linearen Zusammenhang zu geben.

Reaktionskoordinate relativ zum Entladezeitpunkt

Detaillierte Informationen über den Entladevorgang selbst sind am besten beobachtbar, wenn man den Blickwinkel wechselt und alle Bewegungen des Protons relativ zum "Entladezeitpunkt" betrachtet. Mit dem Entladezeitpunkt ist T in (6.2.11) gemeint, also der Zeitpunkt an dem die Entladung stattfindet. Setzt man in (6.1.1) für $t_0 = T$ ein, so verschiebt man alle Trajektorien derart, dass Sie alle zur Zeit $t = 0$ entladen.

$$\langle z_T \rangle(t; X) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N z_i(t + T_i; X) \quad (6.1.6)$$

Jede Trajektorie ist also um ihre jeweilige Entladezeit verschoben, damit ist $t = 0$ für alle Trajektorien gleichermaßen der individuelle Entladezeitpunkt.

Eine derartige Mittelung für die in diesem Kapitel diskutierten Systeme ist in Abb. 6.6 dargestellt. Im Gegensatz zur bisherigen Mittelung sind hier markante qualitative Unterschiede in den funktionellen Formen der Reaktionskoordinate zu erkennen. Geht man zu Zeiten lange vor der Entladung, so beobachtet man für alle Systeme einen annähernd linearen "Drift"-Bereich, in welchem die Protonen mit annähernd konstanter Geschwindigkeit zur Oberfläche migrieren.

Kurz vor der Entladung beschleunigt das Proton, wenn eine hohe Triebkraft anliegt. Am deutlichsten erkennt man dies für $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Während der letzten Pikosekunden vor der Entladung steigt die Migrationsgeschwindigkeit des Protons dann sehr schnell an,

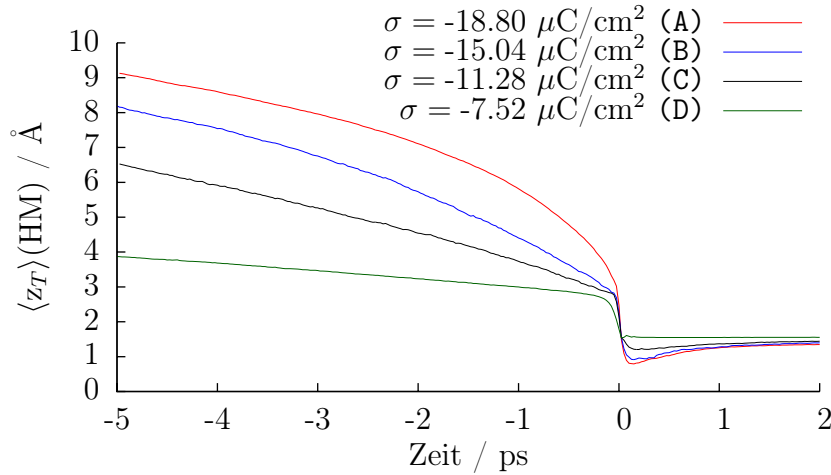


Abb. 6.6.: Mittlerer Abstand zwischen Proton und Oberfläche relativ zum Entladungspunkt nach (6.1.6) für Modellsysteme mit jeweils 256 Wassermolekülen. Variiert ist die Oberflächenladung.

was es ihm ermöglicht, große Entfernungen zur Oberfläche innerhalb kurzer Zeit zu überwinden. In diesen Systemen läuft die Reaktion also besonders schnell ab, verglichen mit der Annäherungsgeschwindigkeit im Bulk. Somit lässt sich aus diesem Bild erstmalig auf eine makroskopische Beschleunigung der Reaktion schließen. Diese Beschleunigung erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit überproportional im Gegensatz zu der linearen Steigerung der Migrationsgeschwindigkeit im Bulk.

Der Entladung folgt zeitlich eine Annäherung des jetzt entladenen Wasserstoffatoms an die Oberfläche. Es wird deutlich, dass der Abstand zur Oberfläche umso näher ist je mehr Triebkraft auf das geladene Proton einwirkt.

Durch die Änderung der Oberflächenladungsdichte hat sich der Reaktionsmechanismus verändert. Somit ist klar dass es zwei Mechanismen geben muss, die sich durch makroskopische Observable unterscheiden lassen. Der eine führt zu einer beschleunigten Annäherung des Protons kurz vor der Entladung, während der andere die lineare Annäherung aus dem Drift-Bereich im Bulk, zumindest qualitativ, beibehält. In Abb. 6.7 erfolgt eine genauere Ausdifferenzierung des Zustandes des Reaktionsclusters vor der Entladungsreaktion.

Bei hoher Triebkraft halten sich bereits 5 ps vor der Entladung über 10% der Protonen in der zweiten Wasserschicht auf. Bis 3 ps vor der Entladungsreaktion nimmt die relative Häufigkeit der Bulk-Protonen in gleichem Maße ab wie sie in der zweiten Wasserschicht ansteigt. Ab diesem Zeitpunkt treten die ersten Protonen in die erste Wasserlage ein. Die Abnahme der Protonen in der zweiten Schicht erfolgt erst langsam und beschleunigt rapide unmittelbar vor der Entladung. Der Wechsel von der ersten Lage in den adsorbierten Zustand erfolgt nahezu instantan. Dies ist der Art der Mittelung geschuldet.

Durch die einfache geometrische Definition der möglichen Aufenthaltsorte, sind diese nicht

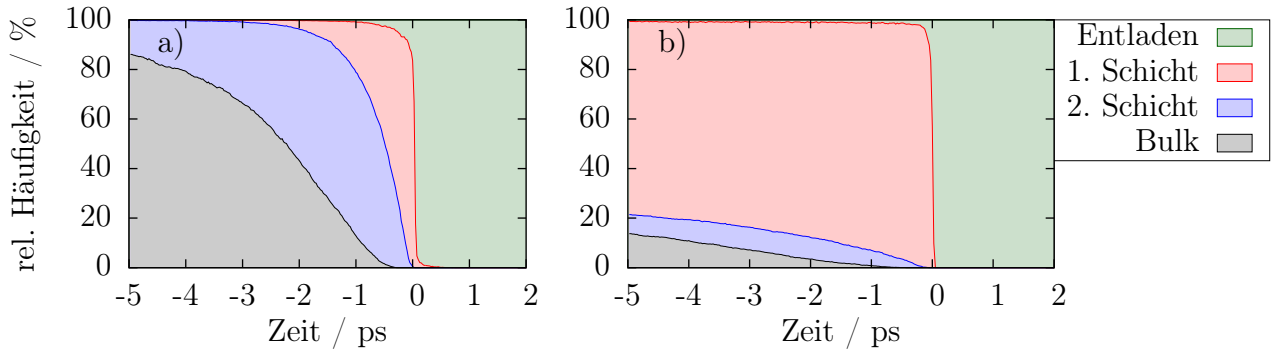


Abb. 6.7.: Analog zu Abb. 6.2 ist hier die relative Häufigkeit aufgetragen, dass Proton im Bulk, in der zweiten oder ersten Wasserschicht oder entladen vorzufinden mit a) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A) und b) $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B). Verglichen werden zwei Systeme mit 256 Wassermolekülen.

sauber voneinander zu trennen. Beispielsweise ist die Wahrscheinlichkeit das Proton, vor der Entladung, in adsorbierter Form zu finden endlich. Dies ist nur ein Artefakt aus der Tatsache, dass Protonen mit "H-down" Konfiguration in der ersten Wasserlage etwa die gleiche Entfernung zur Oberfläche einnehmen wie entladene Wasserstoffatome. Genauer gesagt, überlappt die Entfernungsverteilung beider Spezies, daher sind sie nicht scharf gegeneinander abgegrenzt.

Im Vergleich zum System mit der hohen Triebkraft verhält sich das System mit der geringen Triebkraft grundlegend anders. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Protonen im Bulk ist schon 5 ps vor der Entladung vergleichsweise gering. Zumeist halten sich die Protonen in der ersten und zweiten Wasserschicht auf, wobei praktisch alle Protonen auf die erste Wasserschicht herunterfallen bevor die endgültige Entladung stattfindet.

Grundsätzlich versteht man die beschleunigte Annäherung des Protons, bei hoher Triebkraft, anhand dieser Darstellung. Der Übergang vom Bulk in die zweite Wasserschicht ist noch relativ langsam, die Wahrscheinlichkeit nimmt nur langsam zu. Der Übergang von der zweiten in die erste Schicht findet im Verhältnis schon bedeutend schneller statt. Die Aufenthaltsdauer in der ersten Wasserschicht ist noch einmal kürzer als in der zweiten. Von einer Wasserschicht zur nächsten wird die Verweildauer also geringer, die Bewegung muss also schneller verlaufen sein. Für geringe Triebkraft beobachtet man dieses Verhalten nicht, somit bleibt die Annäherungsgeschwindigkeit, im Mittel, annähernd konstant.

Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen

Aus Kap. 6.1.1 geht hervor, dass es auf makroskopischer Skala zwei verschiedene Entladungsmechanismen gibt und dass sie sich in der Verweildauer in den ersten Wasserschichten unterscheiden. Aus der zeitaufgelösten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Pro-

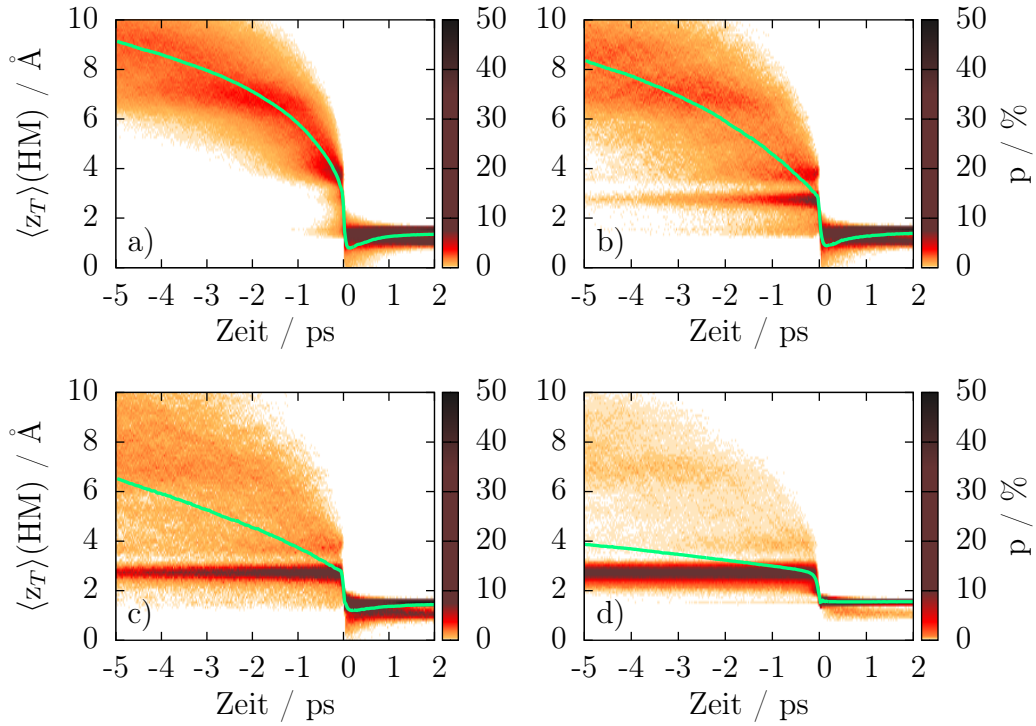


Abb. 6.8.: Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons relativ zum Entladezeitpunkt für a) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), b) $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B), c) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die Wahrscheinlichkeit ist farbkodiert und so definiert, dass die Summe der Wahrscheinlichkeiten für eine konstante Zeit (also parallel zur Ordinate) 1 ergibt. In Grün ist der zeitabhängige Mittelwert der Verteilung gezeigt.

tons (vgl. Abb. 6.8), lässt sich mehr über den schrittweise verlaufenden Mechanismus lernen. In dieser Abbildungsserie, kann man schrittweise den Wechsel von einem Mechanismus zum anderen verfolgen. Beginnend bei Systemen mit hoher Triebkraft stellt man fest, dass die Verteilung in der Nähe des Mittelwertes maximal wird und Gaußartig zu beiden Seiten (oben und unten) abfällt. Die Observable $\langle z_T \rangle(\text{HM})$ stellt somit in guter Näherung eine gaußverteilte Zufallszahl mit einer charakteristischen Halbwertsbreite dar. Mit abnehmender Oberflächenladungsdichte wird die erste Wasserschicht früher (vor der Entladung) und stärker durch Protonen besetzt. Dies senkt zudem den Mittelwert immer weiter zu kleineren Werten ab, bis zum Extremfall bei $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Hier befinden sich fast alle Protonen bereits über 5 ps vor der Entladung in der ersten Wasserschicht. Dies hat allerdings als weitere Konsequenz, dass der Mittelwert durch die nahezu konstanten Beiträge der Protonen in der ersten Schicht bestimmt wird. Die verbleibende geringe Steigung verdankt der Mittelwert einer Minderheit, die sich erst kurz vor der Entladung der Oberfläche nähert. Ausgehend von der annähernd Gaußverteilten Größe $\langle z_T \rangle$ bei hohen Oberflächenladungsdichten wird die Verteilung sukzessive verschoben. Das Maximum befindet sich für $-\sigma \geq 11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in der ersten Wasserschicht und damit weit ent-

fernt vom Mittelwert. Bei $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ist die Verteilung Maximal in der ersten Wasserschicht und zeigt eine einseitige flache Flanke, zu großen Werten hin, mit geringer absoluter Wahrscheinlichkeit. Bei hohen Oberflächenladungsdichten besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass das entladene Wasserstoffatom in die Platinoberfläche eindringt. Die finale Adsorptionsdistanz ist annähernd unabhängig von der Oberflächenladungsdichte, jedoch ist die Verteilung schärfer bei kleinen Oberflächenladungsdichten.

Zusammenfassung

Die Änderung der Oberflächenladungsdichte führt zu einer Reihe von Effekten. Zunächst wird die Entladungsreaktion langsamer mit abnehmender Oberflächenladungsdichte. Dies drückt sich in flacheren Mittelwertsfunktionen des Protonen-Oberflächen-Abstandes aus, sowie in der Verteilung und den gewichteten Mittelwerten der Entladezeiten. Letztere sind monoton fallend für steigende Oberflächenladungsdichte. Die Annäherung an die Oberfläche lässt sich grob in zwei Abschnitte einteilen.

Erstens die Annäherung des Protons an die ersten Wasserschichten über der Oberfläche. Diese ist für alle Systeme näherungsweise linear. Die lineare Drift ist umso stärker je größer die Oberflächenladungsdichte ist.

Zweitens der Durchtritt durch die ersten beiden Wasserschichten und der anschließenden chemischen Entladung. Dieser Teil der Reaktion ist offenbar sehr sensibel gegenüber der eingestellten Oberflächenladungsdichte und ermöglicht eine überproportionale Steigerung der Durchtrittsgeschwindigkeit, wenn diese gesteigert wird. Dies wird daraus abgeleitet, dass bei geringer Oberflächenladungsdichte Protonen eine hohe Aufenthaltsdauer und -wahrscheinlichkeit in der ersten Wasserschicht haben und diese beiden Größen unabhängig sinken, wenn die Oberflächenladungsdichte erhöht wird. Zusätzlich weicht die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Protonen vor der Entladung mit abnehmender Oberflächenladungsdichte immer stärker von einer Gaußverteilung ab.

6.1.2. Elektrolyte

In diesem Unterkapitel werden Charakteristika der Entladungsreaktionen in unterschiedlichen Elektrolytlösungen diskutiert. Dabei folgt die Argumentation jener in Kap. 6.1. Für Definitionen und Erläuterungen bezüglich der Methodik sei hier explizit auf dieses Kapitel verwiesen.

Eine logische Fortsetzung der bisherigen Untersuchungen ist eine Betrachtung einfacher Elektrolyte um realistischere Systeme zu simulieren und Einflüsse von Verunreinigungen zu verstehen. Die "Verunreinigungen", die für die Bewegung eines Protons die stärksten Einflüsse erwarten lassen, sind geladene Teilchen. Daher wird im Folgenden der Einfluss verschiedener Elektrolytkonzentrationen untersucht. Als Modell für die Kationen werden Na^+ - und für die Anionen Cl^- -Ionen verwendet. Dabei werden Elektrolyte mit stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen, sowie mit nur einer geladenen Ionenspezies untersucht. Systeme der letzten Art sollen durch ihren artifiziellen Aufbau nur dem Vergleich dienen und Aussagen darüber ermöglichen, welchen Einfluss die verschiedenen Ionen jeweils für sich auf die Protonenentladung haben.

Gemittelte Reaktionskoordinate und Entladezeiten

Bei der Betrachtung von Elektrolyten stellt man schnell fest, dass bei gleicher Oberflächenladung steigende Konzentrationen zu einer Verlangsamung der Gesamtentladungsreaktion führen.

Die mittlere Reaktionskoordinate für stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elek-

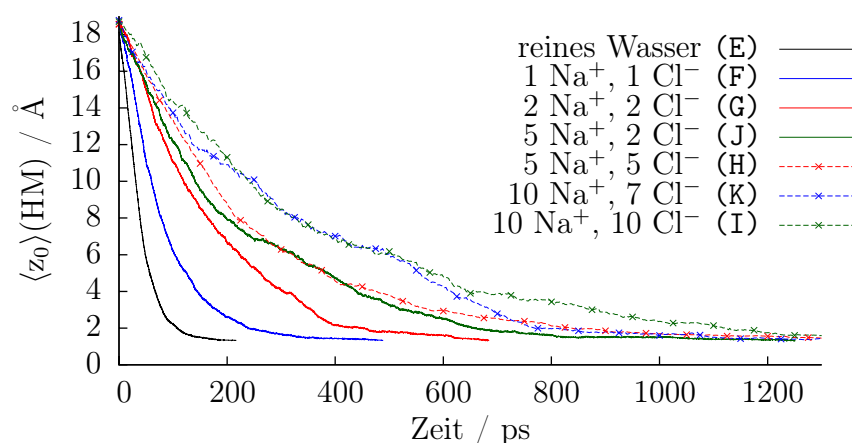


Abb. 6.9.: Abstand zwischen Proton und Oberfläche, gemittelt vom Startpunkt der Trajektorie, für Modellsysteme mit jeweils 512 Wassermolekülen und einer stöchiometrischen sowie nichtstöchiometrischen Anzahl an gelösten Ionen. Die Oberflächenladungsdichte beträgt in allen Fällen $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Variiert ist die Elektrolytkonzentration.

trolyte ist in Abb. 6.9 gezeigt. Als Referenzsystem ist das System mit reinem Wasser und hoher negativer Oberflächenladungsdichte ($\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) gewählt worden. Der Beitrag der Ionenladungen auf die Oberflächenladungsdichte bleibt unberücksichtigt, angegeben wird im Folgenden ausschließlich die homogene Oberflächenladungsdichte. Die Ladung eines einzelnen Ions trägt, bezogen auf die Grundfläche der Systembox, mit einem Wert von $\sigma_{\text{ion}} = -3.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zum effektiven Feld bei. Dies gilt streng jedoch nur für große Entfernungen von der Oberfläche ($z \rightarrow \infty$). Für die kleinen Abstände welche in den betrachteten Systemen eingenommen werden, wirken abweichend davon hauptsächlich die lokalen Kräfte auf den Protonenkomplex.

In Abb. 6.9 zeigt sich eine Abhängigkeit der Gesamtentladungsreaktion von der Elektrolytkonzentration. Mit steigender Konzentration verlangsamt sich Reaktion. An der qualitativen Form des Mittelwerts gibt es allerdings keine Änderung, die nicht durch die verringerte Statistik verursacht wäre.

Bei den höchsten Konzentrationen ist die charakteristische Zeitskala der Gesamtreaktion um etwa eine Größenordnung gestiegen. Zu beachten ist, dass mit steigender notwendiger Simulationszeit die Simulation deutlich aufwendiger wird und somit die Statistik leidet. Daraus ergibt sich das unterschiedliche Rauschverhalten der Trajektorien.

Während sich die Ladungen der stöchiometrischen Lösungen gegenseitig kompensieren und somit die Gesamtladung des Systems gleich der Oberflächenladung ist, besitzen die beiden betrachteten nichtstöchiometrischen Lösungen eine reduzierte Gesamtladung, da hier ein Überschuss an positiven Ionen herrscht.

Somit liegt die Vermutung nahe, dass in diesen System die Wirkung der Oberflächenladungsdichte stärker abgeschirmt wird. In beiden Fällen zeigt sich jedoch, dass die Trajek-

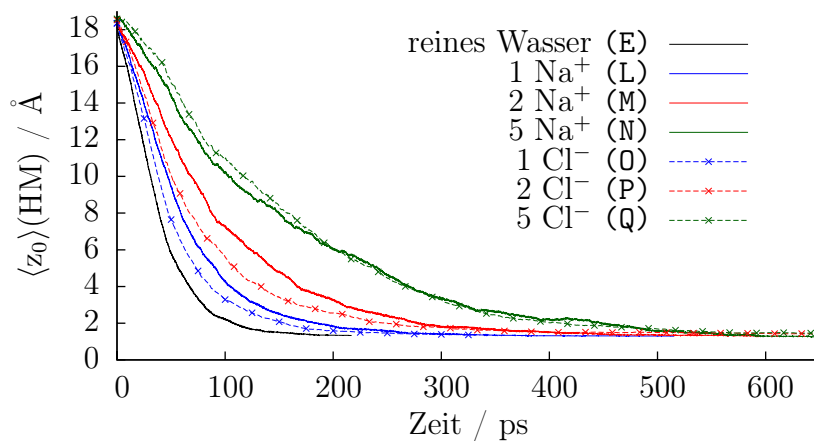


Abb. 6.10.: Abstand zwischen Proton und Oberfläche, gemittelt vom Startpunkt der Trajektorie, für Modellsysteme mit jeweils 512 Wassermolekülen und gelösten Ionen. Es werden nur reine Kationen- bzw. Anionenlösungen berücksichtigt. Die Oberflächenladungsdichte beträgt in allen Fällen $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Variiert ist die Ionenkonzentration.

torien jeweils vergleichbar mit den stöchiometrischen System sind, welche über die gleiche Anzahl an Kationen verfügen. Systematisch liegen die Reaktionskoordinaten leicht unter denen der entsprechenden stöchiometrischen Elektrolyte oder überlappen zwischenzeitlich. Wie sich die Effekte der einzelnen Ionenspezies aufschlüsseln, kann man Abb. 6.10 entnehmen. Beide Spezies verhalten sich offenbar qualitativ gleich, der Verlauf der Reaktionskoordinate wird in allen Fällen flacher, somit die Gesamtreaktion langsamer.

Es lassen sich aus der Abbildung grobe quantitative Vergleiche durchführen. So ist etwa der retardierende Einfluss von 2 Na^+ etwas größer als der von 2 Cl^- -Ionen. Bei hohen Ionenkonzentrationen fallen die Kurven zusammen und zeigen auch quantitativ nahezu identisches Abklingen. Im Vergleich mit den stöchiometrischen Elektrolyten fällt die Verzögerung grundsätzlich geringer aus, was auch auf die geringere absolute Ionenanzahl zurückzuführen ist.

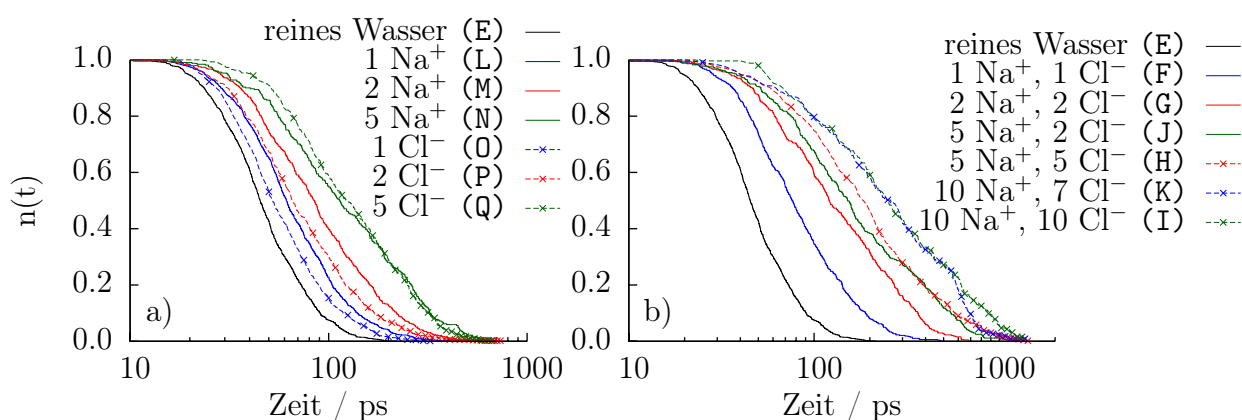


Abb. 6.11.: Relative Anzahl an nicht entladenen Trajektorien gegen die Zeit nach Definition (6.1.3). Für Systeme mit a) einzelnen gelösten Ionenspezies und b) Elektrolyte mit beiden Spezies. Die Konzentrationen sind der Legende zu entnehmen. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Vergleicht man die Systeme mit 2 Na^+ und 2 Cl^- anhand ihrer Entladefunktionen in Abb. 6.11, so stellt man fest, dass das Entladeverhalten von 2 Cl^- erst dem Verhalten des Systems mit einem Na^+ ähnelt. Für große Zeiten weicht es immer stärker davon ab und nähert sich dann deutlich dem 2 Na^+ -System an. Dies ist insbesondere deswegen so markant, da für jedes andere Systeme der qualitative Verlauf der Reaktionskoordinate mit dem der Entladefunktion direkt korreliert.

Das beobachtete Verhalten spiegelt sich klar in den mittleren Entladezeiten wieder. Diese sind als Funktionen der Gesamtionenanzahl der betrachteten Systeme in Abb. 6.12 dargestellt. In jedem Fall ist die mittlere Entladezeit eine monoton steigende Funktion der Ionenkonzentration.

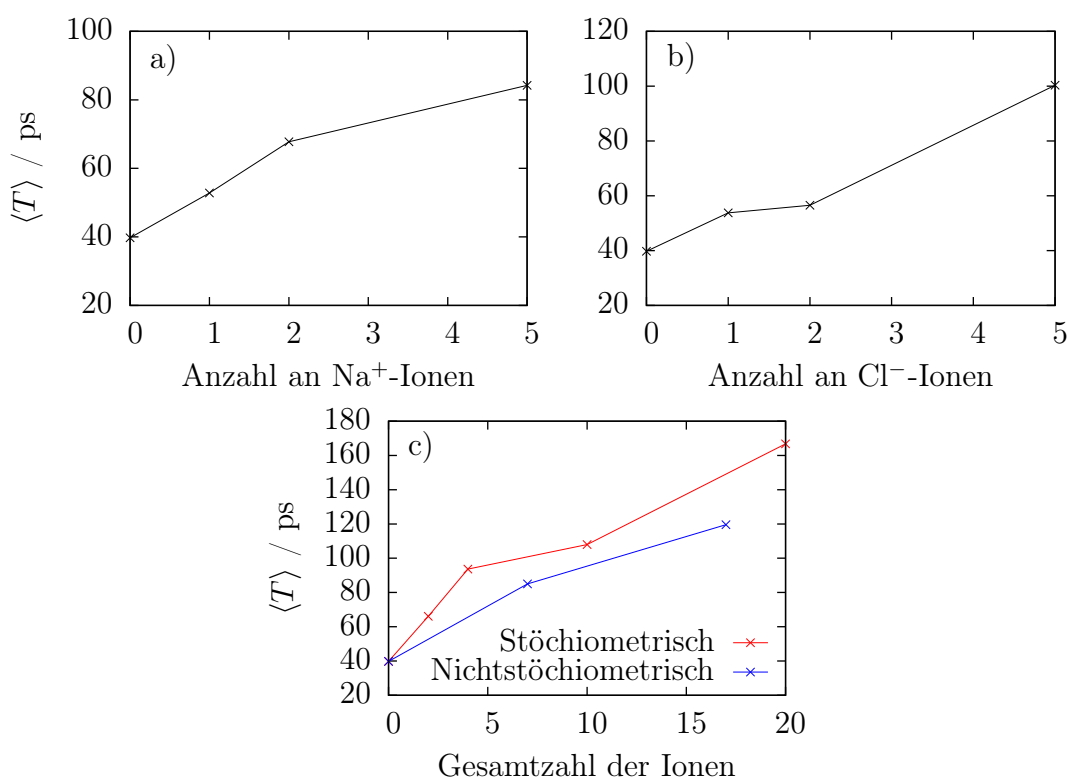


Abb. 6.12.: Gemittelte Entladezeit, nach (6.1.4), gegen die a) Anzahl der Kationen in Systemen ohne Anionen (E,L-N), b) Anzahl der Anionen in Systemen ohne Kationen (E,0-Q) und c) Gesamtzahl aller beinhalteter Ionen in stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Elektrolyten (E-K). Alle Systeme beinhalten 512 Wasser Moleküle und eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Gemittelte Reaktionskoordinate relativ zum Entladepunkt

Es zeigt sich, dass der Entladungsmechanismus für alle betrachteten Elektrolyten sehr ähnlich bleibt (vgl. Abb. 6.13). Einzige Ausnahme bildet das artifizielle System mit 5 Cl⁻ Ionen. Anhand der Darstellung ist der hierbei zugrunde liegenden Mechanismus zwischen einem konzertierten und einem schrittweisen einordnen. Klar ist, dass die Entladungsreaktion deutlich langsamer vonstatten geht als in allen anderen Elektrolytsystemen. Den Trend zum schrittweisen Mechanismus sieht man bereits bei 2 Cl⁻, jedoch ist er nur minimal ausgeprägt. Das Hinzufügen von Kationen ändert den Mechanismus hingegen nicht. Geringfügige Änderungen ergeben sich nur in dem linearen Driftbereich. Hier ist die Steigung schwächer als im Referenzsystem ohne Ionen. Der Effekt ist allerdings nicht erkennbar extensiv, anstatt mit der Zahl der Kationen anzuwachsen scheint er zu saturieren.

Die qualitative Änderung der mittleren Reaktionskoordinate für 5 Cl⁻ nimmt Einfluss auf die mittlere Verweildauer in den ersten beiden Wasserschichten, wie in Abb. 6.14 zu

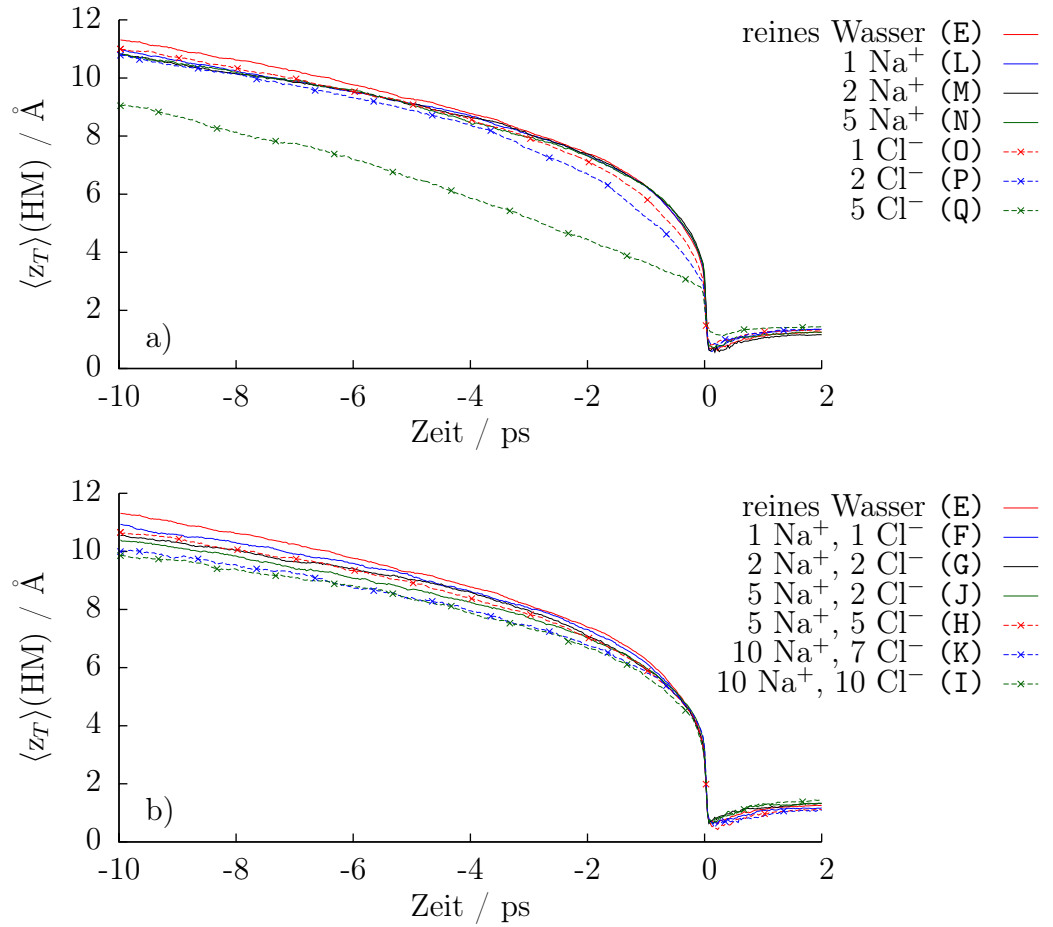


Abb. 6.13.: Mittlerer Abstand zwischen Proton und Oberfläche relativ zum Entladungspunkt nach (6.1.6) für Modellsysteme mit jeweils 512 Wassermolekülen und variiertter Elektrolytkonzentration von a) Einzelionenelektrolyten und b) stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Elektrolyten. Die Oberflächenladungsdichte beträgt in allen Fällen $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

sehen ist.

Auch hier wird deutlich, dass der Charakter der Entladung zwischen dem des konzertierten und des schrittweisen Mechanismus liegt. Befinden sich hingegen nur 2 Cl^- Ionen in der Lösung, wird der Unterschied so gering, dass sich nur eine vergrößerte Aufenthaltsdauer in der zweiten Schicht erkennen lässt. Wie nicht anders zu erwarten war, sind die restlichen Systeme in ihrem Charakter nicht durch die Zugabe der Ionen verändert worden. Dies bestärkt die vorangegangene Analyse der mittleren Reaktionskoordinate. Offenbar kann man allein an diesem Mittelwert zuverlässig ablesen, ob der Entladungsmechanismus sich geändert hat oder nicht.

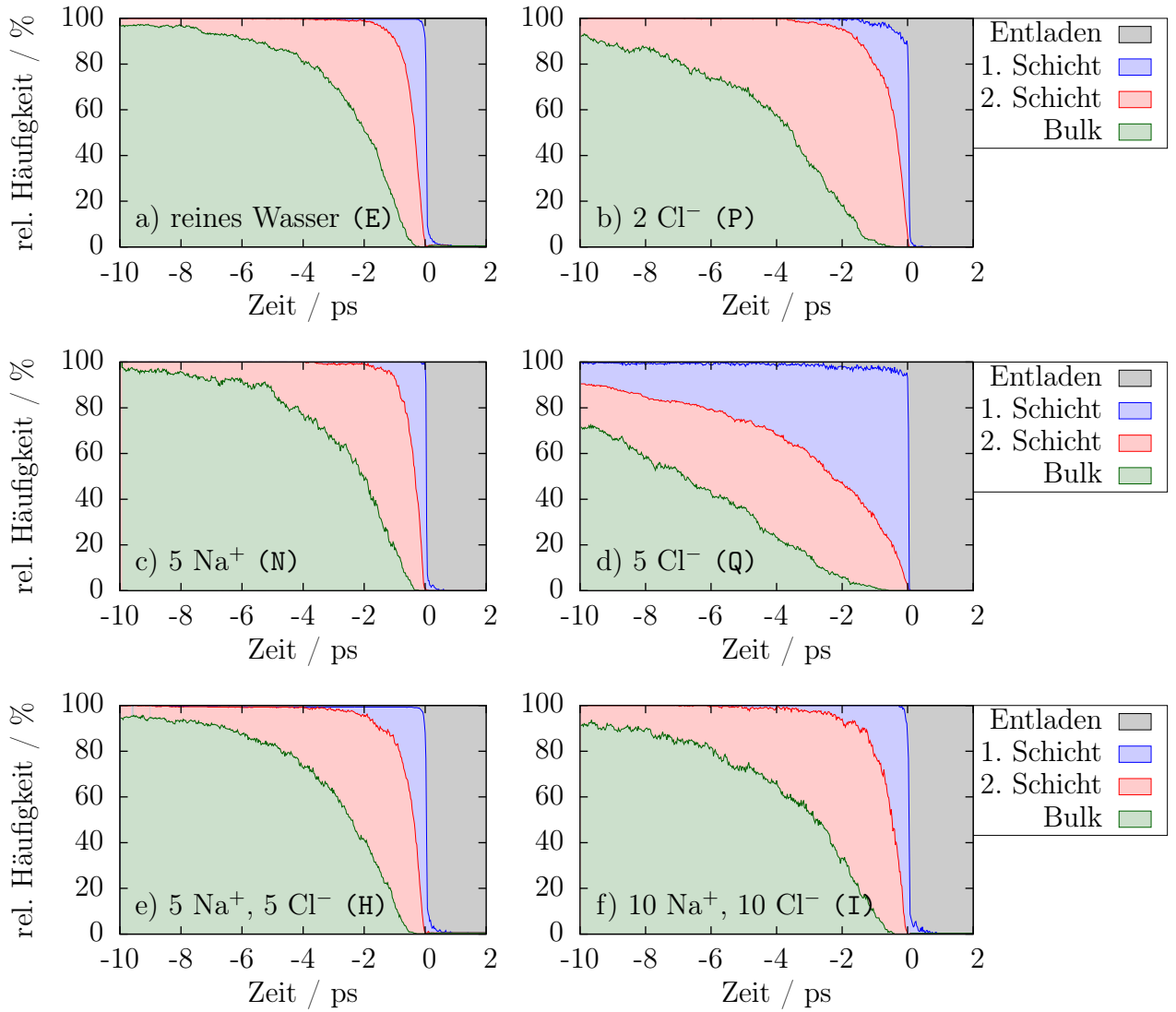


Abb. 6.14.: Analog zu Abb. 6.2 ist hier die Wahrscheinlichkeit aufgetragen, dass Proton im Bulk, in der zweiten oder ersten Wasserschicht oder entladen vorzufinden. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermolekülen und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Elektrolyteffekt

Die artifiziiellen Systeme mit jeweils nur einer gelösten Ionenspezies dienen der Unterscheidung zwischen den Einflüssen von Kationen und Anionen. In diesem Unterkapitel wird dazu die vom Startpunkt gemittelte Reaktionskoordinate betrachtet. Das erhaltene Abklingverhalten wird durch geeignete Exponentialfunktionen gefittet, um die resultierenden Parameter der verschiedenen Elektrolytkonzentrationen zu vergleichen.

Einzelionensysteme werden durch folgende Fitfunktionen beschrieben:

$$z_{\text{Na}^+}(t; \text{HM}) = A_1 \exp(B_1 \cdot t) + C_1 \quad (6.1.7)$$

$$z_{\text{Cl}^-}(t; \text{HM}) = A_2 \exp(B_2 \cdot t) + C_2 \quad (6.1.8)$$

Für reines Wasser wird folgender Ausdruck benutzt:

$$z(t; \text{HM}) = A \exp(B \cdot t) + C \quad (6.1.9)$$

Die kombinierten Systeme mit Kationen und Anionen werden mit Hilfe der aus obigen Fits gewonnenen Parameter reproduziert. Die verwendete funktionelle Form lautet wie folgt:

$$z_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}(t; \text{HM}) = A_3 \exp\left(B \cdot \frac{B_1}{B} \cdot \frac{B_2}{B} \cdot t\right) + C_3 \quad (6.1.10)$$

In dieser Definition wird der Exponentialfaktor für die kombinierten Systeme aus dem des elektrolytfreien System (B) gewonnen. Als "Störungsterme" werden zum einen der relative Unterschied zwischen B_1 und B , sowie von B_2 und B multiplikativ hinzugefügt. Konzeptionell hat diese Definition die Bedeutung, dass der verlangsamende Einfluss der verschiedenen Ionen wie eine Störung des elektrolytfreien Systems verstanden werden kann. Ohne Kenntnis davon, wie diese Störung zustande gekommen ist, werden die jeweiligen Störungen zu dem reinen System hinzugefügt. Dadurch wird das Abklingverhalten von $z(t; \text{HM})$ verändert. Die resultierende Kurve hat einen flacheren Abfall als die Einzelionensysteme allein.

Sollte sich herausstellen, dass die Funktion $z_{\text{Na}^+, \text{Cl}^-}(t; \text{HM})$ tatsächlich die Werte der entsprechenden Simulation reproduziert, so ist gezeigt, dass die Effekte der Kationen und Anionen additiv sind. Sie wären dann unabhängig voneinander und tragen in gleichem Umfang zum Abklingverhalten bei.

Bei dem Fit werden alle Funktionen im Intervall von 1.2 ps bis $\max(T_i) + 2.5$ ps gefittet. Der Bereich kleiner Zeiten wird nicht berücksichtigt, um die lineare Driftregion im Fit auszuschließen. Für die kombinierten Systeme sind Fits nur für den Vorfaktor A_3 und den Offset C_3 erlaubt. Dies sorgt für eine korrekte Positionierung der Fitfunktion, behält aber gleichzeitig die Abklingrate bei. In Abb. 6.15 sind Fits für Systeme mit einem bzw. zwei Ionen gezeigt.

Die exponentiellen Fits reproduzieren die Zeitabhängigkeit für alle Systeme sehr genau. Ebenso sind die kombinierten Exponentialterme eine gute Näherung für Elektrolyte mit zwei Ionenspezies. Die einzige Abweichung liegt für das System mit zwei Natrium und zwei Chloridionen im asymptotischen Verhalten vor. Die Abklingrate hingegen wird gut

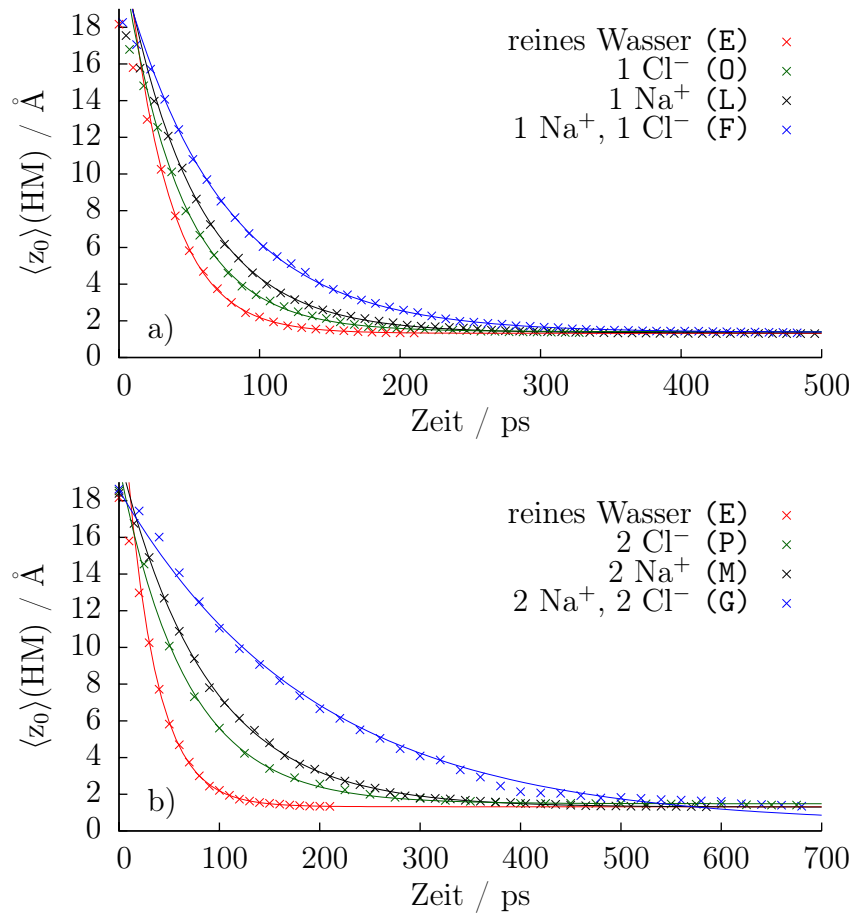


Abb. 6.15.: Fit der mittleren Reaktionskoordinate durch die Funktionen definiert in (6.1.7)-(6.1.10) für Systeme mit a) einem und b) zwei Kat- bzw. Anionen in Lösung. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

wiedergegeben.

Die analoge Analyse mit jeweils 5 Ionen in der Lösung aus Abb. 6.16 zeigt, dass die Linearität nur bei geringen Konzentrationen besteht. Die kombinierte Abklingrate wird hier bei weitem unterschätzt.

Daraus folgt, dass bei höheren Konzentrationen Kation-Anion Korrelationen hinzukommen, die auf andere Art und Weise auf die Migration des Reaktionsclusters einwirken.

Zusammenfassung

Die Gesamtreaktionszeiten hängen monoton von der Ionenkonzentration in der Lösung ab. Dabei haben Ionen einen größeren Einfluss auf die Gesamtreaktionszeit als die Oberflächenladungsdichten. Stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elektrolyte unterscheiden sich dabei nur geringfügig, trotz der unterschiedlichen Gesamtladung des Systems

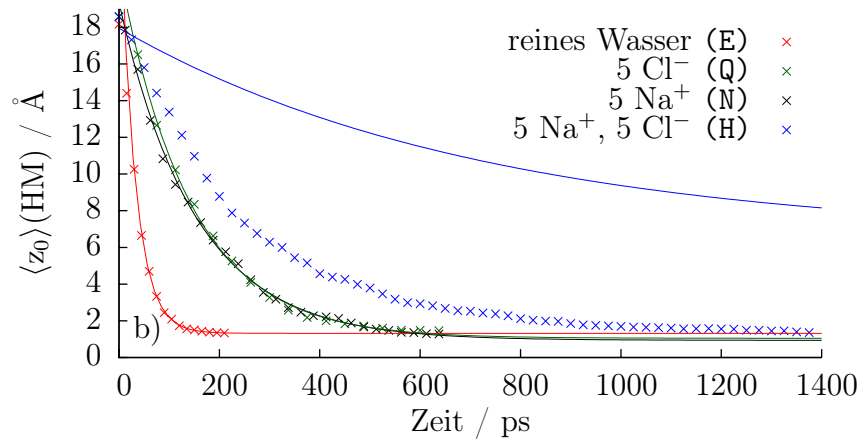


Abb. 6.16.: Fit der mittleren Reaktionskoordinate durch die Funktionen definiert in (6.1.7)-(6.1.10) für ein System mit fünf Kat- bzw. Anionen in Lösung. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

und der daher unterschiedlich stark erwarteten Abschirmung durch die unspezifisch adsorbierten Kationen. Bei Simulationen von artifiziellen System mit nur einer Ionenspezies gibt es Hinweise darauf, dass bei geringen Konzentrationen Natriumionen mehr Einfluss auf die Gesamtreaktion haben als Chloridionen. Der Unterschied verliert sich bei steigenden Konzentrationen. Obwohl für das System mit 5 Cl^- Ionen eine leichte Änderung des Entladungsmechanismus gefunden wurde, zeigt sich für keinen der Elektrolyte mit 2 Ionenspezies ein ähnliches Verhalten. Dieser Effekt wird durch die Anwesenheit des Kations aufgehoben. Während hohe Elektrolytkonzentrationen zu sehr viel größeren Gesamtreaktionszeiten führen, modifizieren sie den Entladungsmechanismus praktisch nicht. Daraus folgt, dass nur der Transport zur Oberfläche verlangsamt ist. Dies deckt sich mit den ungerichteten Dipolvektoren der Bulk-Region die in Kap. 5.1 diskutiert wurden.

6.1.3. Oberflächendefekte

In diesem Unterkapitel werden Charakteristika der Entladungsreaktion bei heterogenen Oberflächenladungsverteilungen diskutiert. Es werden heterogene Oberflächenladungen eingeführt und zusammen mit homogenen Oberflächenladungen variiert. Dabei folgt die Argumentation jener in Kap. 6.1. Für Definitionen und Erläuterungen bezüglich der Methodik sei hier explizit auf dieses Kapitel verwiesen.

Gemittelte Reaktionskoordinate und Entladezeiten

Die mittlere Reaktionskoordinate in Systemen mit Ladungsdefekten zeigt ein grundsätzlich anderes Verhalten als es für Bulk-Elektrolyte beobachtet werden konnte. Dies liegt wesentlich daran, dass bislang die Obergrenze der Oberflächenladungsdichte bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ lag. In diesem Unterkapitel stellt sie allerdings die Untergrenze für die Gesamtladungsdichte dar.

Im Gegensatz zu den letzten Kapiteln wird zwischen homogener und heterogener Oberflächenladungsdichte unterschieden. Die Obergrenze für die homogene Oberflächenladungsdichte ist wie zuvor $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die heterogene Oberflächenladungsdichte, eingeführt durch adsorbierte Cl^- Ionen an der Metalloberfläche, erhöhen die Gesamtoberflächenladungsdichte um jeweils den Beitrag $\sigma_{\text{het}} = -3.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

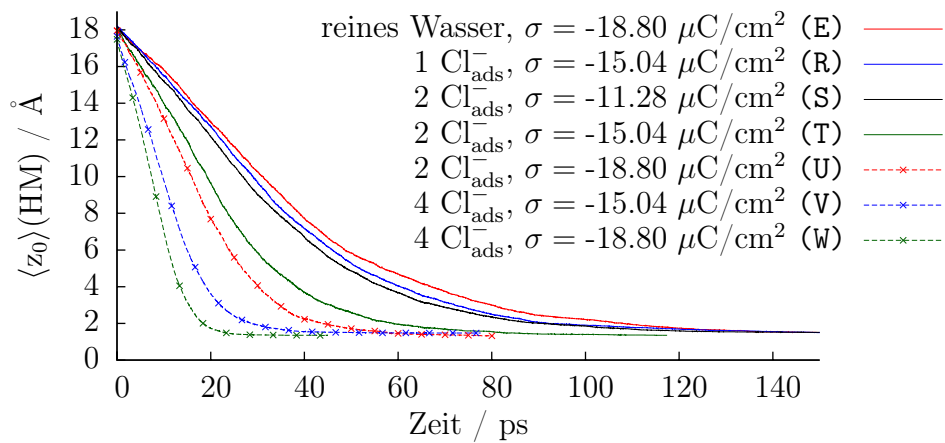


Abb. 6.17.: Abstand zwischen Proton und Oberfläche, gemittelt vom Startpunkt der Trajektorie, für Modellsysteme mit jeweils 512 Wassermolekülen. Variiert ist die homogene, sowie die heterogene Oberflächenladung, modelliert durch adsorbierte Chlorid-Anionen. σ bezeichnet einzig die homogene Oberflächenladung. Die adsorbierten Cl^- -Ionen tragen jeweils eine negative Ladung. Diese resultiert in der heterogenen Oberflächenladungsdichte $\sigma_{\text{het}} = -3.76 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ pro Ion.

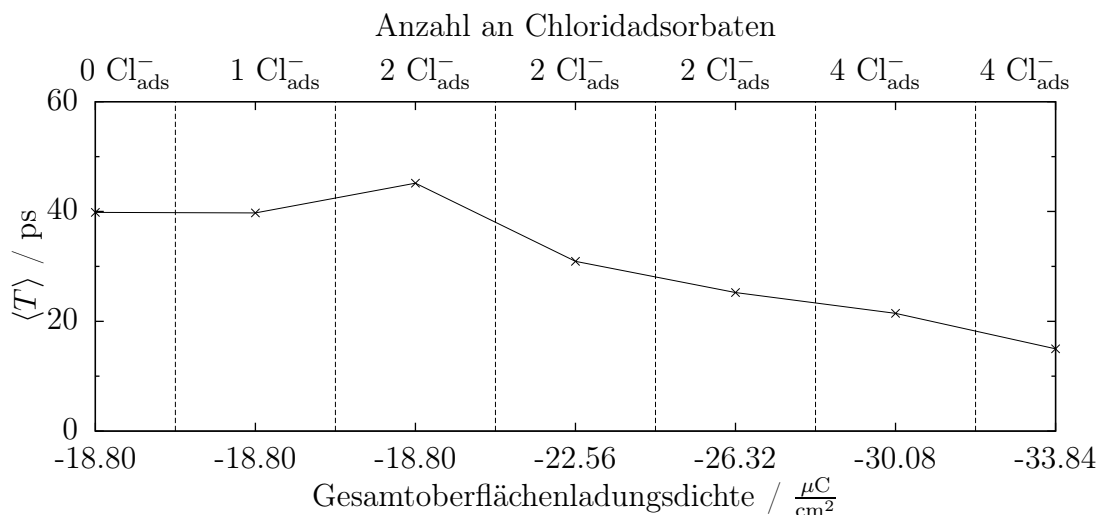


Abb. 6.18.: Gemittelte Entladezeit verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung (E,R-W) nach der Definition (6.1.4). Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Nicht verwunderlich ist somit, dass der mittlere Abstand zur Oberfläche schneller abklingt, als im Referenzsystem mit $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und sauberer Oberfläche, wie in Abb. 6.17 gezeigt. Die blaue und schwarze durchgezogene Kurve liegen leicht unterhalb des Referenzsystems. In allen drei Fällen ist die Gesamtladung konstant. Der einzige Unterschied in diesen Systemen liegt in der Anzahl der adsorbierten Chloridionen und damit der Aufteilung der Gesamtoberflächenladungsdichte. In den anderen Systemen ist die Gesamtoberflächenladung sukzessiv erhöht. Die Reaktionsgeschwindigkeiten folgen hier also monoton den angelegten Gesamtladungen. Dies zeigt sich auch in den gewichtet gemittelten Entladezeiten in Abb. 6.18.

Angemerkt sei hier, dass bei 4 Cl^- -Ionen die kürzesten Entladezeiten beobachtet werden. Jedoch ist bei diesem System eine minimale homogene Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erforderlich, um Entladungsreaktionen beobachten zu können. Unterhalb dieser Zahl nähern sich die Protonen zwar immer noch schnell der Oberfläche an, bleiben allerdings in der ersten Wasserschicht solvatisiert und entladen nicht auf der Oberfläche. Dies lässt sich nur über eine Änderung der Struktur der Kontaktschicht des Wassers in Anwesenheit der Anionen erklären. Die Strukturänderung muss von solcher Art sein, dass nur noch mit hoher Triebkraft Entladungsreaktionen stattfinden können. Um genauer zu klären, woher die scheinbar eindeutige Rangfolge der drei "langsamsten" Systeme kommt, lässt sich Abb. 6.19 heranziehen. Man stellt hier fest, dass sich die Abklingfunktion der nicht entladenen Protonen im Referenzsystem zwischen den System mit einem und zwei Anionen befindet. Eine klare Rangfolge ist hier also nicht gegeben.

Wenn aber die Abklingfunktion kein eindeutiges Verhalten zeigt, so muss es als wahrscheinlich gelten, dass die Entladungsreaktionen nicht schneller vonstatten gehen. Neben der Entladung spielt auch der Transport zur Oberfläche eine große Rolle bei der Gesam-

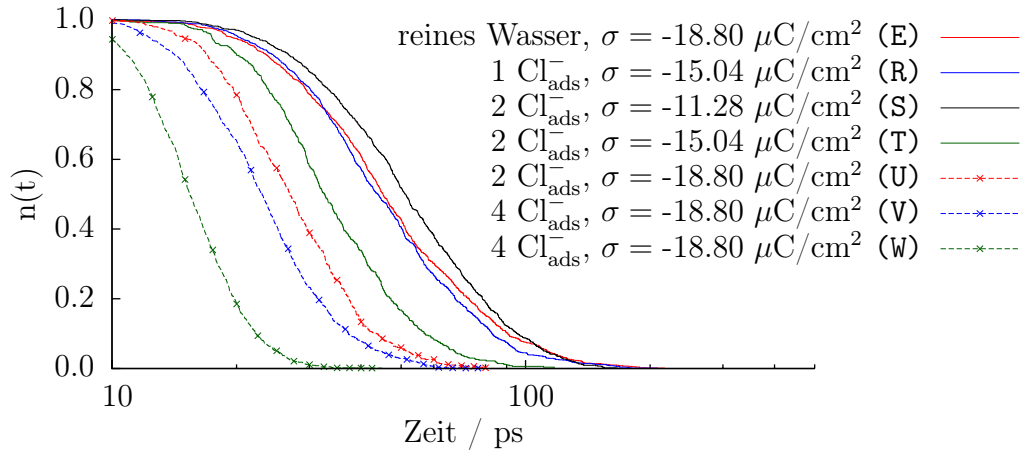


Abb. 6.19.: Relative Anzahl an nicht entladenen Trajektorien gegen die Zeit nach Definition (6.1.3) für variierte Zusammensetzungen der Oberflächenladung. Jedes Cl^- -Ion trägt mit der heterogenen Oberflächenladungsdichte $\sigma_{\text{het}} = -3.76 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ zur Gesamtoberflächenladungsdichte bei.

tentladezeit. Als Arbeitshypothese lässt sich also formulieren, dass die Strukturdefekte, welche die Anionen einführen, zu einer veränderten lokalen oder globalen Struktur des Wasserfilms führen. Diese wiederum begünstigen den Transport von Protonen zur Oberfläche.

Reaktionskoordinate relativ zum Entladepunkt

Entgegen dem Eindruck, den das schnelle Abklingen der Reaktionskoordinate macht, zeichnen sich nicht alle hier untersuchten Systeme durch einen konzertierten Mechanismus aus. Einen erster Hinweis darauf liefert Abb. 6.20.

Zum Vergleich sei auf das Referenzsystem ohne Cl^- -Adsorbate in Abb. 6.7 verwiesen. Dort stellte sich heraus, dass konzertierte Mechanismen sich durch eine kurze Aufenthaltsdauer in der ersten und zweiten Wasserschicht auszeichnen. Im Gegensatz dazu ist hier offenbar in den oberen gezeigten Fällen das Gegenteil der Fall. Die erhöhte Aufenthaltsdauer in der ersten und zweiten Wasserschicht deutet darauf hin, dass der Mechanismus, ausgehend vom System mit sauberer Oberfläche, durch das Substituieren der homogenen durch heterogene Oberflächenladung von konzertiert zu schrittweise wechselt. Wie in den beiden darunterliegenden Darstellungen zu sehen, führt eine Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte wiederum zu einer Verringerung der Aufenthaltsdauer des Protons in der ersten Wasserschicht. Der Mechanismus wechselt vom langsamen schrittweisen wieder zu einem konzertierten.

Aufbauend auf den Erkenntnissen aus 6.1.1 sollte diese Eigenschaft auf den Verlauf der

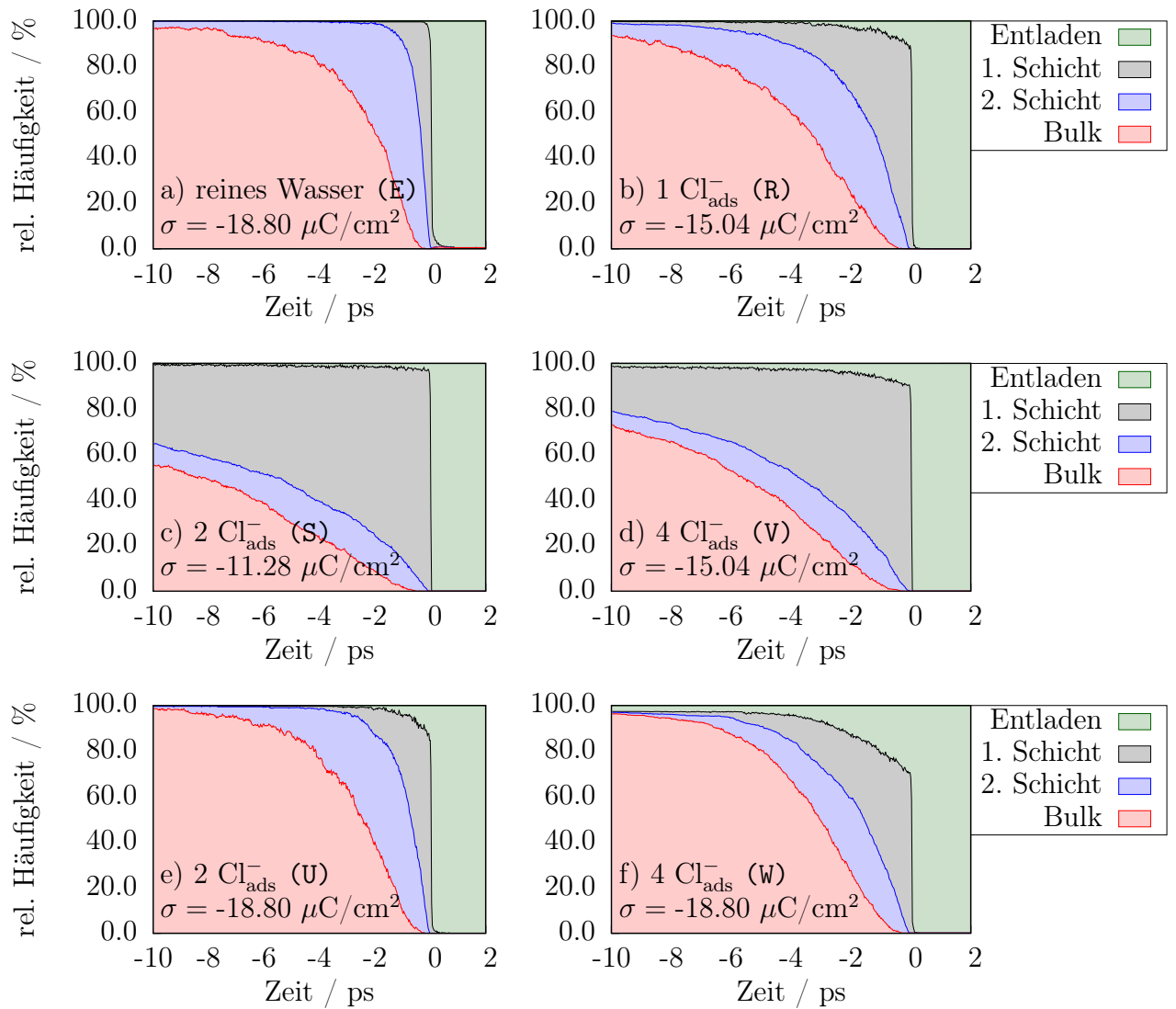


Abb. 6.20.: Analog zu Abb. 6.2 ist hier die Wahrscheinlichkeit aufgetragen, dass Proton im Bulk, in der zweiten oder ersten Wasserschicht oder adsorbiert vorzufinden. Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Reaktionskoordinate, relativ zum Entladezeitpunkt, auswirken.

Tatsächlich stellt man beim Vergleich mit Abb. 6.20 fest, dass der Zusammenhang komplexer ist. Wie erwartet findet man auch hier den charakteristischen Übergang von konzentriert zu schrittweise, wenn die homogene Oberflächenladungsdichte in heterogene Oberflächenladungen substituiert wird. Ebenfalls erwartet ist der Übergang von schrittweise zu konzentriert bei sukzessiver Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte. Wird die Anzahl der adsorbierten Chloridionen auf vier erhöht, so erfolgt offenbar wieder ein Wechsel zu einem schrittweisen Mechanismus, welcher durch zusätzliche Oberflächenladungen nicht rückgängig gemacht werden kann. Die Reaktionskoordinate für diese beiden Systeme ist so stark von der linearen Drift geprägt, dass sie im Vergleich zu den üb-

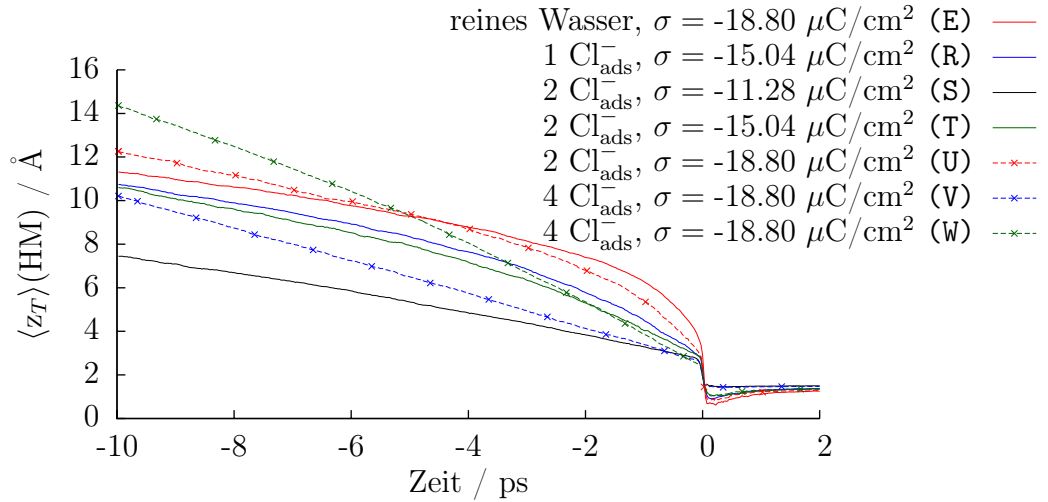


Abb. 6.21.: Mittlerer Abstand zwischen Proton und Oberfläche relativ zum Entladungspunkt nach (6.1.6) für Modellsysteme mit jeweils 512 Wassermolekülen. Variiert ist die Zusammensetzungen der Oberflächenladung.

rigen Systemen qualitativ hervorstechen. Obwohl der Mechanismus hier zumindest zum Teil wieder konzertiert ist, erkennt man kaum eine überproportionale Steigerung der Annäherungsgeschwindigkeit. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass der elektrostatische Antrieb so stark ist, dass sich keine starken Wasserstoffbrücken vom Zundel-Komplex zu seiner Hydrathülle bilden können und somit auch nur wenige Grotthuss Sprünge stattfinden, die Migration des Protons also größtenteils durch einfache Diffusion beschrieben werden muss.

Zusammenfassung

In diesem Unterkapitel konnte festgestellt werden, dass Cl^- -Adsorbate die Geschwindigkeit der Entladungsreaktion bei geringer Konzentration nicht beeinflussen. Wird die Konzentration zu hoch, so wird die Entladung nicht beobachtet. Eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte führt immer zu einer Beschleunigung der Gesamtreaktion, sofern eine Entladung beobachtet werden kann.

Die einzelnen Schritte, also die Migration zur Oberfläche sowie die Entladungsreaktion selbst, reagieren auf veränderte Oberflächenladungsaufteilungen. Mit steigender Defektkonzentration wird die Entladungsreaktion in ihrem Charakter zunehmend schrittweise. Eine Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte hat grundsätzlich eine entgegengesetzte Wirkung. Bei hohen Anionenbedeckungen, bzw. hoher Gesamtoberflächenladung überwiegt, im Mittel, die lineare Drift gegenüber der überproportionalen Annäherungsbeschleunigung des konzertierten Mechanismus.

6.1.4. Diskussion zum Begriff der Triebkraft

Der Begriff der Triebkraft wurde bislang im Zusammenhang mit der gewählten Oberflächenladungsdichte verwendet, um zu beschreiben, wie groß die mittlere oder effektive Kraft der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Reaktionscluster und der Oberfläche ist. Dabei wurde die Triebkraft als "groß" eingeschätzt wenn sich bei reinem Wasser ein konzertierter Mechanismus einstellte. "Geringe" Triebkraft führt dagegen zu einem schrittweise ablaufenden Reaktionsmechanismus.

Die Untersuchung der Reaktionskoordinate und weiterer Eigenschaften in diesem Kapitel zeigten, dass auch eine heterogene Verteilung der Oberflächenladung, sowie gelöste Anionen zu Veränderungen oder gar Wechsel des Reaktionsmechanismus führen. Obwohl der elektrostatische Antrieb der Oberfläche, nicht verringert wurde, verhielt sich der Reaktionscluster so als wäre die Triebkraft herabgesetzt worden.

Die Triebkraft lässt sich somit in zwei Anteile zerlegen. Zum einen in den Antrieb im Bulk, der die Migration des Reaktionsclusters zur Oberfläche bewirkt und jenem, der die abschließende Entladungsreaktion bewirkt. Elektrolyte senken den Antrieb im Bulk, wie man auch an der Dipolverteilung des Bulk-Wassers in Kap. 5.1 sieht, während der Reaktionsmechanismus erhalten bleibt. Heterogene Oberflächenladungen hingegen bewirken das Gegenteil, sie belassen den Antrieb im Bulk oder steigern ihn sogar, senken aber die Entladungsgeschwindigkeit an der Oberfläche herab. Zur klaren Argumentation wird hier deshalb der Begriff der "scheinbaren" Triebkraft eingeführt. Dieser ist einzig durch die Entladecharakteristik definiert. Demnach ist eine hohe scheinbare Triebkraft verantwortlich für einen konzertierten Mechanismus, eine geringe scheinbare Triebkraft für einen schrittweisen.

6.2. Dynamik der Zundelorientierung

Um ein erstes Verständnis der ablaufenden Entladungsreaktion zu gewinnen wird in diesem Unterkapitel die Orientierung des Reaktionsclusters in der Zeit kurz vor der Entladungsreaktion untersucht.

Die Ausrichtung lässt sich am besten anhand der beiden schweren Teilchen im Cluster nachvollziehen und ist durch den Winkel ϕ , wie folgt definiert:

$$\cos(\phi(t)) = \begin{cases} \frac{1}{L} [\vec{r}(O1) - \vec{r}(O2)] \cdot \vec{e}_z, & \text{für } \vec{r}(O2)_z \geq \vec{r}(O1)_z \\ \frac{1}{L} [\vec{r}(O2) - \vec{r}(O1)] \cdot \vec{e}_z, & \text{für } \vec{r}(O2)_z \leq \vec{r}(O1)_z \end{cases} \quad (6.2.11)$$

Mit $L = |\vec{r}(t+T; O1) - \vec{r}(t+T; O2)|$ der Normierung der Vektoren, \vec{e}_z als dem Einheitsvektor in z-Richtung, also normal zur Metalloberfläche und $\vec{r}(t; X)$ als der Ortsvektor des Teilchens X zum Zeitpunkt t. X versteht sich hier als Parameter, T ist die Entladezeit der betrachteten Trajektorie. Die Vektoren $\vec{r}(X)$ sind zudem zeitabhängig: $\vec{r}(t+T; X)$ und so gewählt, dass die Entladezeit bei $t = 0$ liegt. ϕ ist nun der Winkel zwischen der Oberflächennormale und dem Vektor, der O1 mit O2 verbindet ($\overrightarrow{O1O2}$) bzw. O2 mit O1 ($\overrightarrow{O2O1}$). Durch die Fallunterscheidung wird sichergestellt, dass der Vektor immer in Richtung Oberfläche zeigt, es gilt $\cos(\phi) \leq 0 \quad \forall \vec{r}(O1), \vec{r}(O2)$.

In Abb. 6.22 ist der über alle Trajektorien gemittelte Winkel ϕ , relativ zum Entladezeitpunkt T , gezeigt. Für kleine Oberflächenladungsdichten zeigt sich im Mittel eine nahezu koplanare Ausrichtung des Reaktionsclusters. Dies ist konsistent mit den Beobachtungen zur Reaktionskoordinate, nach denen der Cluster lange in der ersten Wasserschicht verweilt bevor die Entladungsreaktion stattfindet. Hier offenbart sich, dass beide am Re-

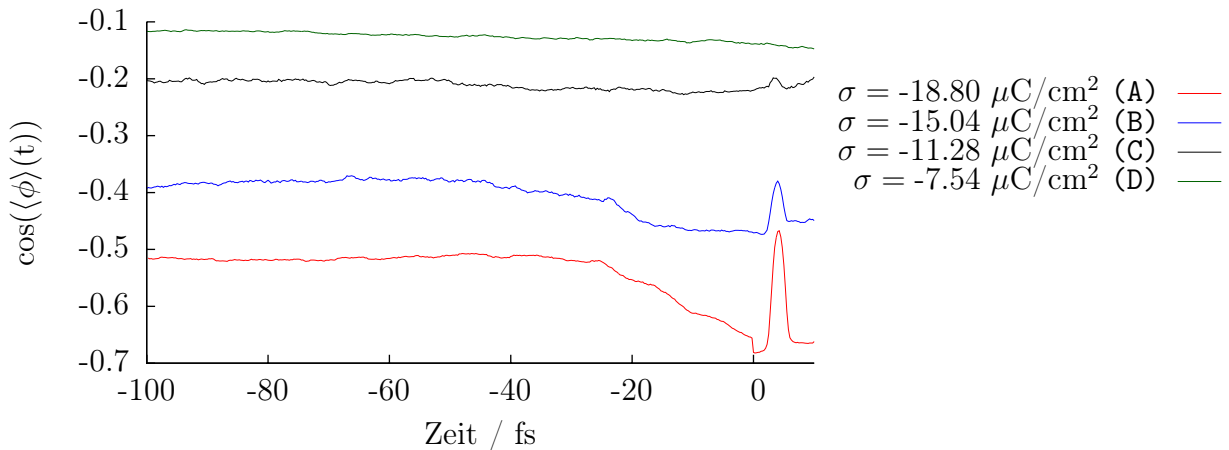


Abb. 6.22.: Zeitlicher Verlauf des gemittelten Winkels ϕ relativ zum Entladepunkt verschiedener Oberflächenladungsdichten. Zum Zeitpunkt $t = 0$ findet die Entladungsreaktion statt. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

aktionscluster beteiligten Sauerstoffatome in der ersten Wasserschicht zu finden sind. Auf eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte reagiert die Clusterorientierung deutlich und monoton. Der Cluster ist im Mittel immer stärker in Richtung der Oberfläche orientiert. Zudem zeigen hohe Oberflächenladungsdichten eine kurzfristige Zunahme des Winkels ϕ , ab ca. 20 fs vor der Entladung. Die Ausrichtung ändert sich demnach vor der Entladung innerhalb sehr kurzer Zeit. Die konzertierte Entladung vollzieht sich nicht gänzlich spontan. Ihr läuft eine merkliche Umorientierung des Protonenclusters voraus. Analog verhält es sich mit den Ladungsdefekten in Abb. 6.23. Eine Zunahme an adsorbierten Chloridionen führt zu einer koplanaren Ausrichtung des Reaktionsclusters, während die Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte diesen Effekt zum Teil wieder aufhebt.

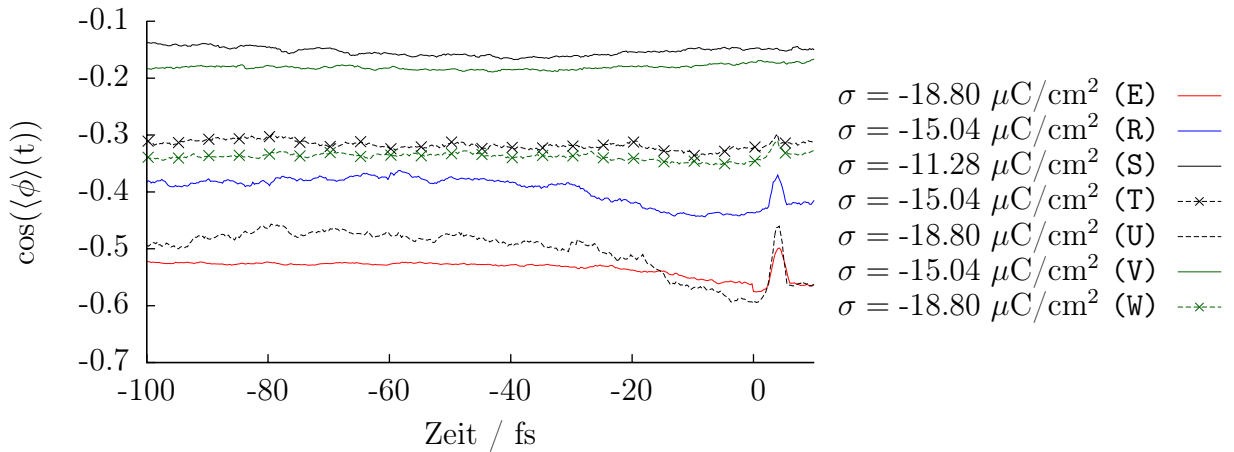


Abb. 6.23.: Zeitlicher Verlauf des gemittelten Winkels ϕ relativ zum Entladepunkt für verschiedene Zusammensetzungen der Oberflächenladung. Rot steht für das Referenzsystem ohne Adsorbate, blau für ein, schwarz für zwei und grün für vier Adsorptionen. Die homogene Oberflächenladungsdichte ist der Legende zu entnehmen. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Abb. 6.24 zeigt die mittlere Orientierung des Reaktionsclusters in Elektrolyten. Alle Elektrolyte, mit Ausnahme derjenigen die nur gelöste Anion enthalten, zeigen keine Veränderung der mittleren Ausrichtung verglichen mit reinem Wasser. Gelöste Anionen sorgen für eine parallelere Ausrichtung, da sie in ihrer lateralen Umgebung Wassermoleküle anziehen und damit die ganze Kontaktschicht paralleler zur Oberfläche ausrichten. Der Protonenkomplex ist diesem Trend ebenfalls unterworfen.

Die mittlere Orientierung weist eine direkte Korrelation mit den Ergebnissen der Reaktionskoordinate in Kap. 6.1 auf. Immer dann, wenn die scheinbare Triebkraft gering ist, wird dies von einer koplanaren Orientierung des Clusters begleitet.

Dies lässt den Schluss zu, dass langsam reagierende Cluster eine vollständige unspezifische Adsorption erfahren, bevor die Entladung möglich wird und vollzogen werden kann.

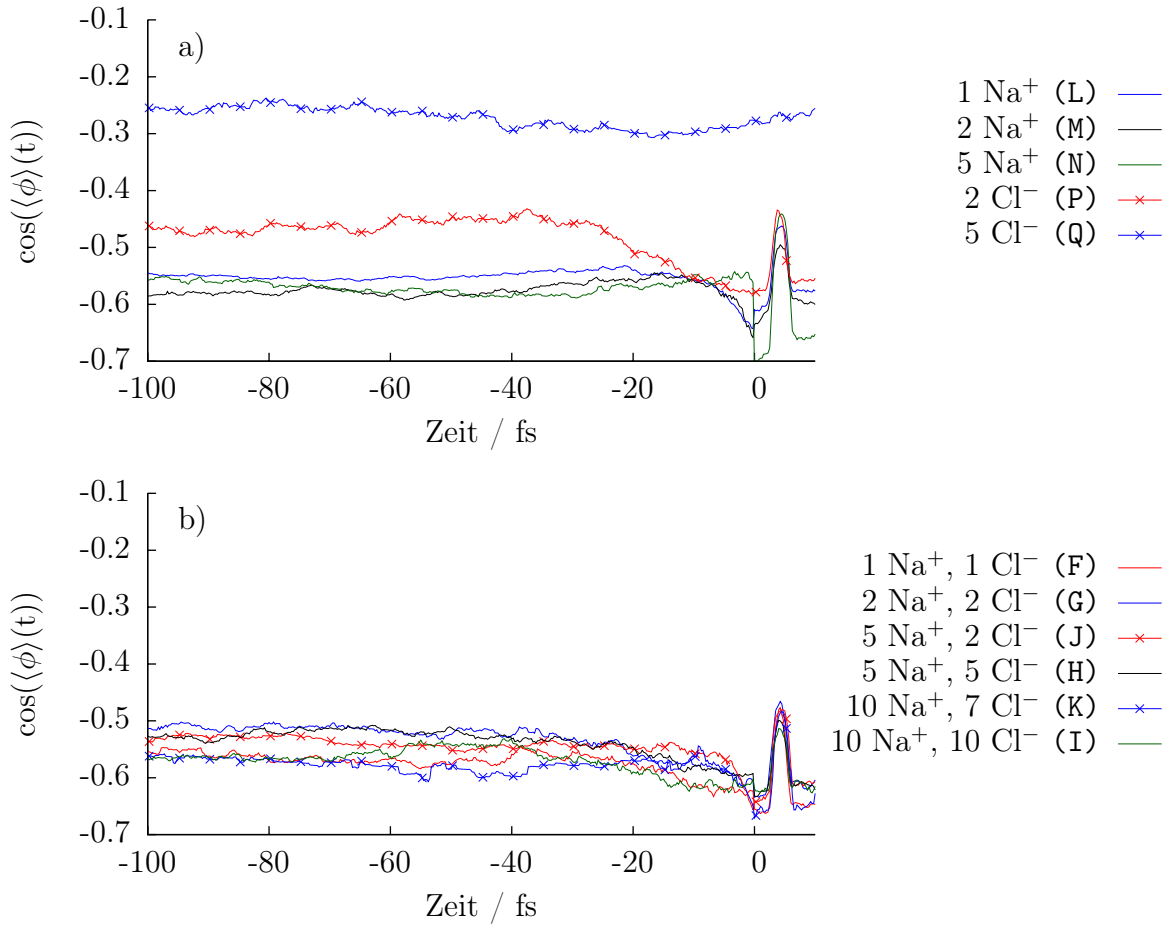


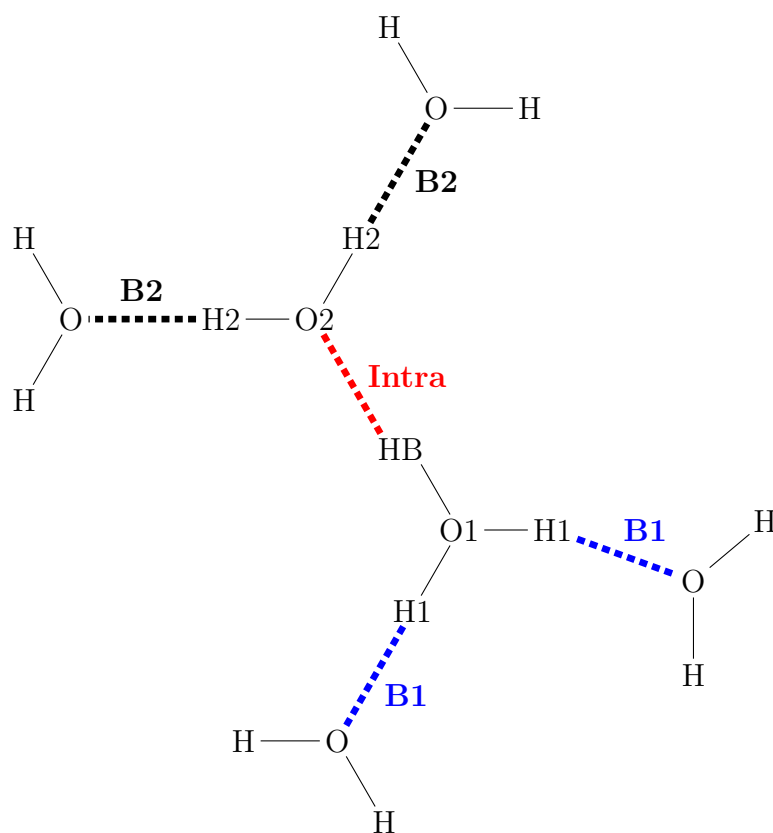
Abb. 6.24.: Zeitlicher Verlauf des gemittelten Winkels ϕ relativ zum Entladungspunkt für a) Einzelionensysteme und b) stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elektrolyte. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Schnell entladende Systeme können die Entladung dagegen relativ früh durchführen, da der Reaktionscluster durch seine Ausrichtung schnell die Distanz zur Oberfläche überwindet.

6.3. Hydratation des Reaktionsclusters

Die Hydratation des protonierten Clusters ist eine Schlüsselgröße bei der Entladung des Kandidaten (HM), da ein gut gelöster Cluster begünstigende Energiebeiträge aus den geladenen Hydroniumzuständen erhält. Da jede Reaktion, die den Cluster betrifft, in erster Linie durch die Hydrathülle bestimmt wird, gilt dies in besonderem Maße für die Entladung selbst.

Um dies zu belegen, wird die Anzahl an Wasserstoffbrücken gezählt und anschließend über alle Trajektorien gemittelt. Dabei werden drei Arten von Wasserstoffbrücken nach folgendem Schema unterschieden:



Da der Entladekandidat (HM) in dieser Betrachtung nicht von Interesse ist, wurde er nicht explizit dargestellt, sondern ist aus der Menge der H1 und H2 gewählt. Die sogenannte intramolekulare Wasserstoffbrücke ist jene welche innerhalb des Reaktionsclusters existiert. Sie ist die potentiell stärkste Brückenbindung die möglich ist, da das HB Atom die Distanz zum O2 stark reduzieren und so in direktere Wechselwirkung treten kann. Die intermolekularen Wasserstoffbrücken, hier mit B1 und B2 bezeichnet, sind sich prinzipiell sehr ähnlich. Gemein ist ihnen, dass es hier jeweils bis zu zwei Donatorbrücken pro Sauerstoffatom geben kann. Der einzige Unterschied liegt in der Ladungsverteilung des Clusters. Dadurch, dass das O1 Atom dem HB Atom näher ist, ist es tendenziell wahrscheinlicher,

dass der erste Hydroniumzustand einen höheren Beitrag erfährt und somit das O1 Atom den größten Teil der Partialladung des Clusters trägt. Dies muss aber nicht zwingend der Fall sein. Die verwendete Farbwahl wird in den folgenden Abbildungen aufgegriffen.

In Abb. 6.25 sieht man, dass die Hydratation lange vor der Entladung umso stärker ist, je kleiner die Oberflächenladungsdichte ist. Die intramolekulare Brücke dagegen tritt in allen Systemen mit nahezu 100% Wahrscheinlichkeit auf. Dagegen bestehen von den B1 und B2 Brücken im Mittel nur etwa jede zweite Mögliche. Dies bekräftigt die Vermutung, dass die intramolekulare Brücke die Stärkste des Clusters ist. Man kann erkennen, dass der Zundelcluster auf der Pikosekundenskala desolvatisiert. Dabei brechen gleichermaßen die B1 wie die B2 Brücken.

Neben der Pikosekundenskala findet man auch eine rapide Desolvatation auf der Femto-

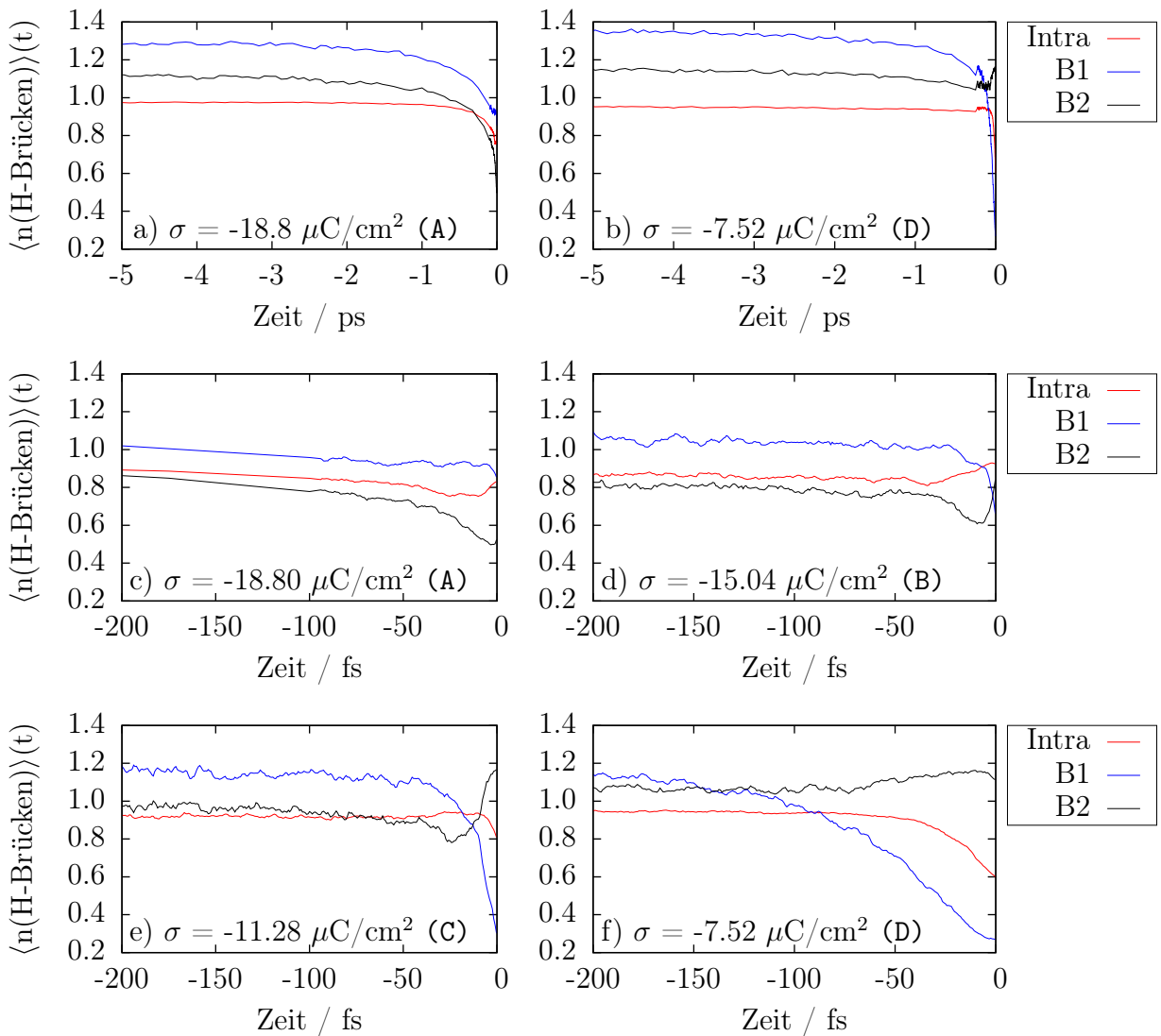


Abb. 6.25.: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrücken in und um den Reaktionscluster gegen die Zeit, relativ zum Entladezeitpunkt. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

sekundenskala vor der Entladung. Besonders stark zeigen sich diese bei geringen Oberflächenladungsdichten.

Hohe und niedrige Oberflächenladungsdichten unterscheiden sich in der Zeitentwicklung ihrer intra- und B2-Brücken. Bei hohen Oberflächenladungsdichten brechen alle Brücken auf ähnlich Weise. Im Gegensatz dazu nehmen bei geringen Oberflächenladungsdichten die B1-Brücken besonders stark ab, während die B2-Brücken zunehmen. Die intra-Brücken brechen in größerem Maße als bei hoher Oberflächenladungsdichte.

Die Beobachtungen sprechen dafür, dass zum einen schnell stattfindende Entladungsreaktionen mit einer Destabilisierung des gesamten Reaktionsclusters einhergehen. Dies ist plausibel, da eine Destabilisierung der gelösten Zustände den (U)bergang zu den Metallzuständen grundsätzlich begünstigt. Zum anderen vollzieht sich die Destabilisierung des Reaktionscluster qualitativ anders, wenn nur eine geringe Oberflächenladungsdichte zur Verfügung steht. In solchen Fällen ist allein das Hydroniumion schwächer solvatisiert, während das O2 Atom stärker gelöst wird.

Eine Kombination aus Desolvatation des Hydroniumions und einem Entzug des O2 Partners durch die Hydrathülle ist hier offenbar Vorbedingung für eine erfolgreiche Entladungsreaktion.

Die Anwesenheit von Ladungsdefekten zeigt einen starken Einfluss auf die Solvatationsei-

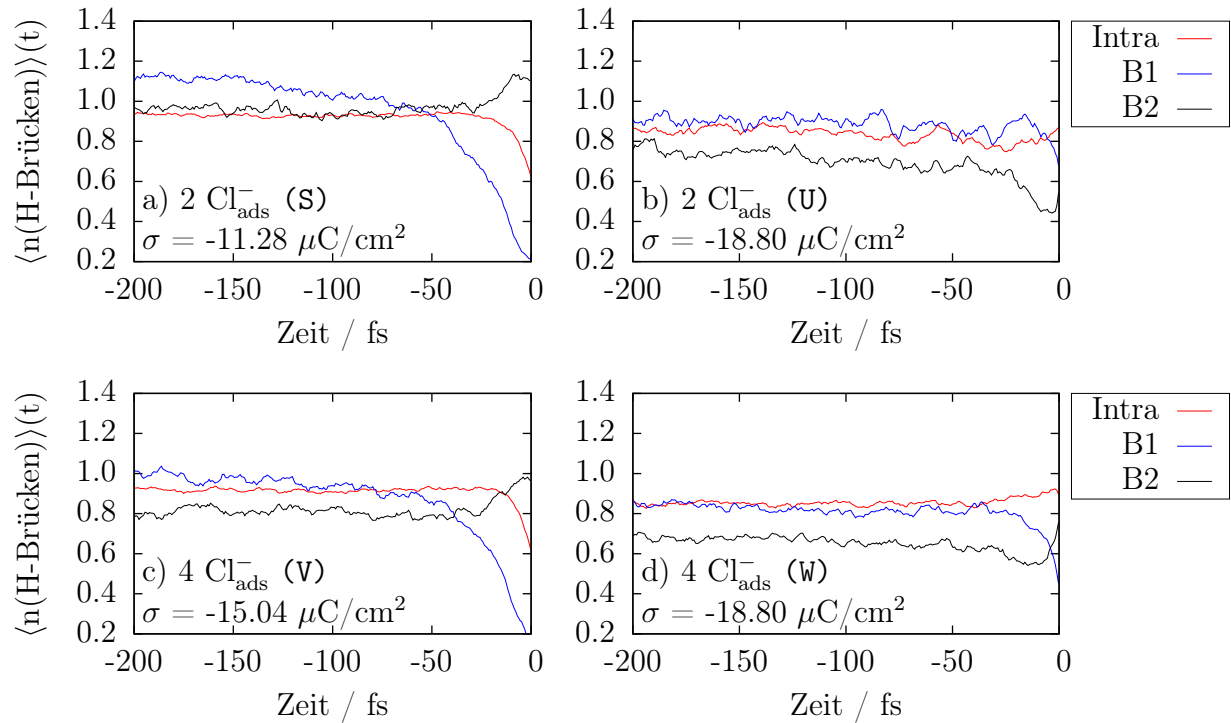


Abb. 6.26.: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrücken in und um den Reaktionscluster gegen die Zeit, relativ zum Entladezeitpunkt. Variiert ist die Zusammensetzungen der Oberflächenladung. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

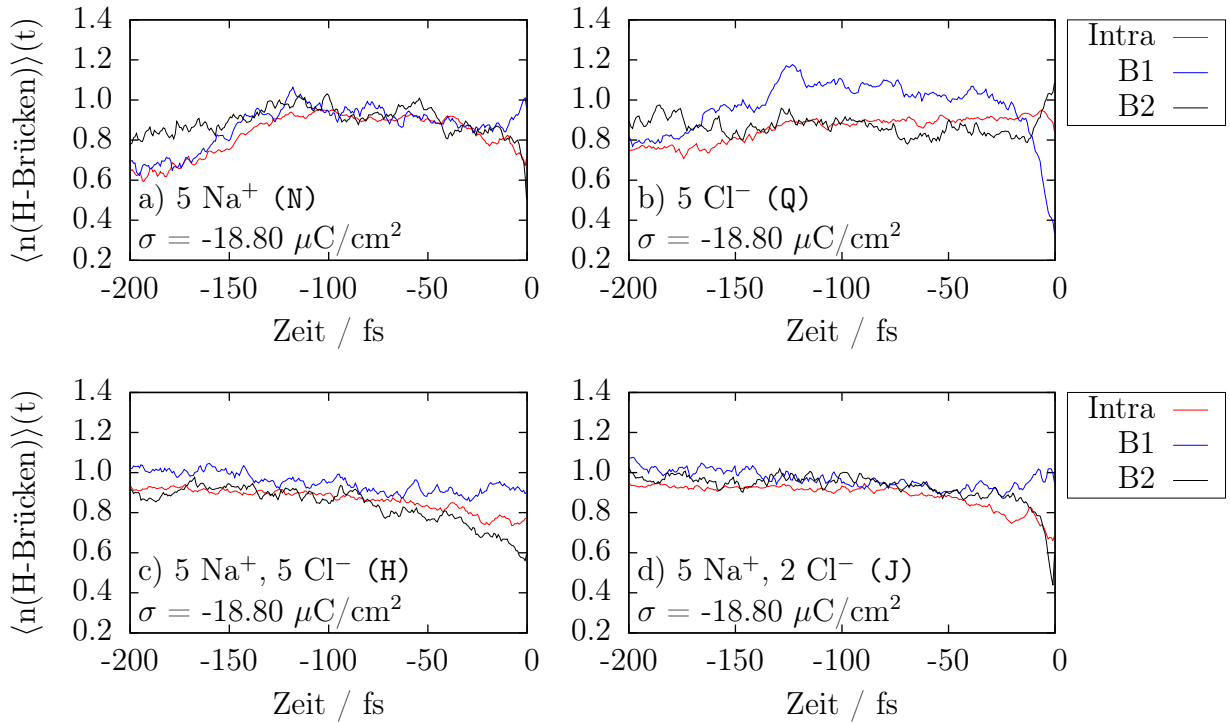


Abb. 6.27.: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrücken im und um den Reaktionscluster gegen die Zeit, relativ zum Entladezeitpunkt. Variiert sind die Elektrolytkonzentrationen und -zusammensetzungen. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

enschaften (vgl. Abb. 6.26). Sie führen in der gleichen Art und Weise zur Desolvatation wie sie zuvor für geringe scheinbare Triebkräfte beobachtet wurde. Die Desolvatisierung des Zundelions bei wenigen Ladungsdefekten geht in eine Desolvatation des Hydroniums über. Eine erhöhte homogene Oberflächenladungsdichte hingegen dreht den Effekt wieder um und schafft so eine tendenziell präferierte Zundeldesolvatation.

Im Unterschied zu Systemen mit Ladungsdefekten folgen Elektrolyte in ihrem Solvatationsverhalten dem des reinen Wassers mit hoher scheinbarer Triebkraft, wie in Abb. 6.27 zu sehen ist. Einzige Ausnahme sind einzeln gelöste Anionen, die zu einer Hydroniumdesolvatation führen. Eine weitere Besonderheit ist die rapide Desolvatation des O2 für nichtstöchiometrische Elektrolyte.

6.4. Autokorrelationen des Reaktionsclusters relativ zum Entladezeitpunkt

In diesem Unterkapitel wird die Entwicklung des Reaktionsclusters relativ zum Entladezeitpunkt betrachtet. Im Gegensatz zur Reaktionskoordinate wird hier die Zusammensetzung des Reaktionsclusters als Funktion der Zeit untersucht. Aus der Rate, mit der sich die Clusterzusammensetzung ändert, lassen sich Schlüsse ziehen über die Dynamik des Grotthuss Mechanismus und seinem Beitrag zum Transport. Zu diesem Zweck wird folgende Autokorrelationsfunktion eingeführt, mit der diese Änderungsrate beobachtet wird.

$$\text{corr}(t, t_0; X) := \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \delta_{\vec{\text{ID}}_i(t+t_0; X) \vec{\text{ID}}_i(t_0; X)} \quad (6.4.12)$$

Hier bezeichnet X das untersuchte Teilchen und stellt damit einen Parameter dar, t ist die Zeit relativ zur Referenzzeit t_0 . Der Vektor $\vec{\text{ID}}(t; X)$ besteht aus den IDs der betrachteten Teilchen, aller Trajektorien des Systems, zum Zeitpunkt t . Die Komponente i dieses Vektors gibt dabei die ID des Teilchens in der i -ten Trajektorie zum Zeitpunkt t an. Nach dieser Definition ist die Autokorrelationsfunktion zum Zeitpunkt $t = t_0$ identisch eins. Für andere Zeiten $t \neq 0$ ist es möglich Werte kleiner als eins zu finden. Immer dann, wenn sich in Trajektorie i eine ID ändert, vermindert sich der Wert der Korrelationsfunktion. Eine Erhöhung des Wertes bedeutet, dass zuvor angenommene IDs erneut angenommen werden. Dies wird durch die Definition nicht verboten.

Zu beachten ist, dass die hier verwendete Definition der Autokorrelation nicht zwischen periodischen Grotthuss Sprüngen und langreichweitigem Grotthuss Transport unterscheiden kann. Für schnellen Grotthuss Transport muss neben einem schnellen Abklingen der Autokorrelationsfunktion eine periodische Wiederkehr der Teilchenidentitäten ausgeschlossen werden, siehe dazu die Diskussion in Kap. 3.1. Die hier verfolgte Analyse ist also allein ein Maß für die Häufigkeit von Grotthuss Sprüngen, nicht für den erreichten Transportbeitrag.

Im Folgenden wird neben der Zeitabhängigkeit der Korrelationsfunktion auch die Abhängigkeit von der Referenzzeit t_0 ausgenutzt. Die daraus resultierenden Abbildungen sind dreidimensionaler Natur, wobei die dritte Dimension immer farbcodiert ist. Verändert man die Referenzzeit, so bedeutet dies, dass der Beobachtungspunkt gewechselt wird. In einem chaotischen System ist eine Korrelationsfunktion im Mittel abklingend, wenn auch nicht zwingend monoton $\left(\lim_{t \rightarrow \infty} \text{corr}(t) = 0\right)$. Die charakteristische Abklingzeit ist im Allgemeinen nicht konstant sondern hängt von der Referenzzeit t_0 ab. Insbesondere ist zu erwarten, dass sich das Clusterverhalten in der Nähe eines singulären Ereignisses, wie der Entladungsreaktion, ändert.

Die wichtigste Referenzzeit bei der Untersuchung von Entladungsreaktionen ist somit der Entladezeitpunkt T selbst. Vergleicht man den Entladezeitpunkt mit zeitlich benachbarten Referenzzeiten vor der Entladung so erhält man ein Maß für die Zu- bzw. Abnahme der charakteristischen Abklingzeit vor der Entladung.

Wird eine (A)nderung beobachtet, so lässt sich daraus unmittelbar auf eine schnellere bzw. langsamere Dynamik schließen. Da nur Prozesse vor der Entladung von Interesse für die Volmer Reaktion sind, soll im Folgenden streng $t, t_0 \leq 0$ gelten. Der ID-Vektor der Referenzzeit t_0 wird also mit zeitlich vorangehenden ID-Vektoren verglichen.

Die vier wichtigsten Teilchen im Reaktionscluster sind die beiden Sauerstoffatome O1 und O2, sowie der Entladekandidat HM und das überbrückende Wasserstoffatom HB. Die HM Identitäten wechseln verhältnismäßig oft, da sie grundsätzlich zu jeder Zeit und auch periodisch wiederkehrend auftreten können. Da dieses Teilchen letztendlich die Entladungsreaktion durchführt, ist es zumindest kurz vor der Entladung von entscheidender Bedeutung. Wechsel von HB Identitäten markieren immer Zeitpunkte, in denen der Reaktionscluster sehr hydroniumartig ist und das hydroniumartige Sauerstoffatom (O1) einen neuen Interaktionspartner (O2) wählt. Diese Rate gibt also Aufschluss darüber, wie schnell der Reaktionscluster seine "Richtung" ändern kann. Nur durch wechselnde Interaktionspartner wird ein langreichweitiger Transport der Überschussladung ermöglicht. Dieses Kriterium ist allerdings nicht hinreichend. Für einen langreichweitigen Transport müssen zudem O2 und O1 ihre Identität vertauschen. Nach diesem Tausch muss zudem eine Rückreaktion vermieden sein, siehe dazu die Diskussion in Kap. 3.2.

Wechsel in der O2 Identität setzen sich zusammen aus dem Interaktionspartnerwechsel (identisch zur HB Rate) und durch die Austauschrate mit der O1 und O2 ineinander übergehen. Die O1 Wechselrate schlussendlich ist die kritische Größe um den schnellen Ladungstransport zur Oberfläche via Grotthuss-Sprüngen zu ermöglichen. Im Gegensatz zu den zuvor genannten Teilchen ist das O1 Atom der Träger des größten Teils der Überschussladung. Da es seine Identität nur durch die stetige Überführung des HB Atoms zum anderen Sauerstoffpartner ändern kann und durch seine große Masse, relativ zum HB, ist es das Teilchen mit der größten Trägheit im Reaktionscluster.

Für das Abklingverhalten der verschiedenen Korrelationsfunktionen zeigen sich drei qualitativ unterschiedliche Zeitskalen, daher werden diese in drei eigenen Unterkapiteln diskutiert.

6.4.1. Pikosekundenskala

Auf der Zeitskala von Pikosekunden beobachtet man für viele Systeme einen Übergang von "bulkartigem" zu oberflächennahem Korrelationsverhalten.

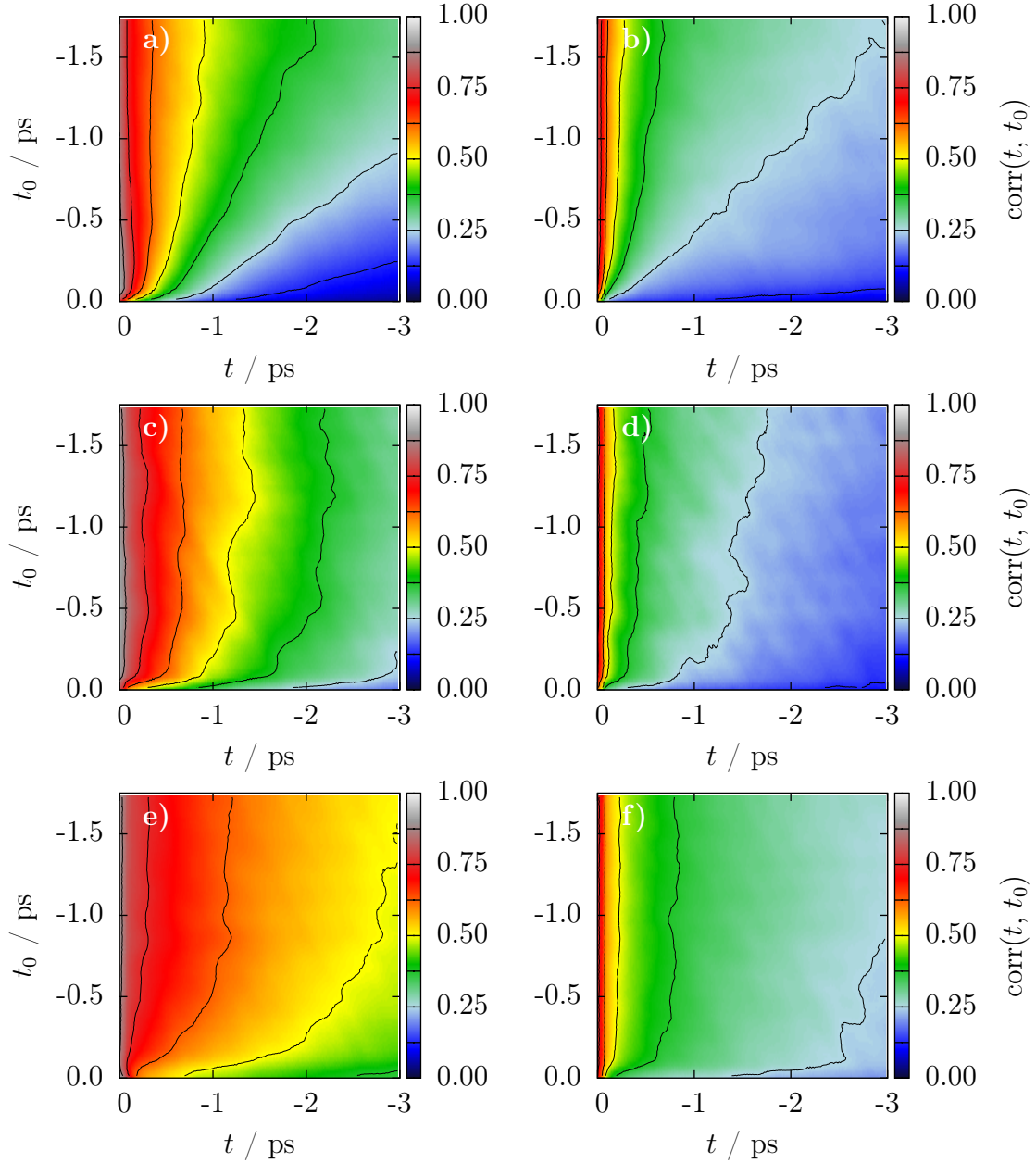


Abb. 6.28.: Korrelationsfunktionen der Atome O1 (linke Spalte) und O2 (rechte Spalte) für a-b) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), c-d) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und e-f) $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

Dies gilt insbesondere für alle Systeme mit konzertiertem Entladungsmechanismus, denn bei diesen Systemen ist das Proton eine Pikosekunde vor der Entladungsreaktion zumin-

dest außerhalb der ersten Wasserschicht. Oberflächeneffekte sind daher erst unterhalb dieser Zeitskala zu erwarten. Obwohl sich Protonen beim schrittweisen Entladungsmechanismus auf dieser Zeitskala fast vollständig in der ersten Wasserschicht befinden, lässt sich wie bei den konzertierten Mechanismen eine Änderung der Korrelationsfunktion feststellen, wie man in Abb. 6.28 sieht.

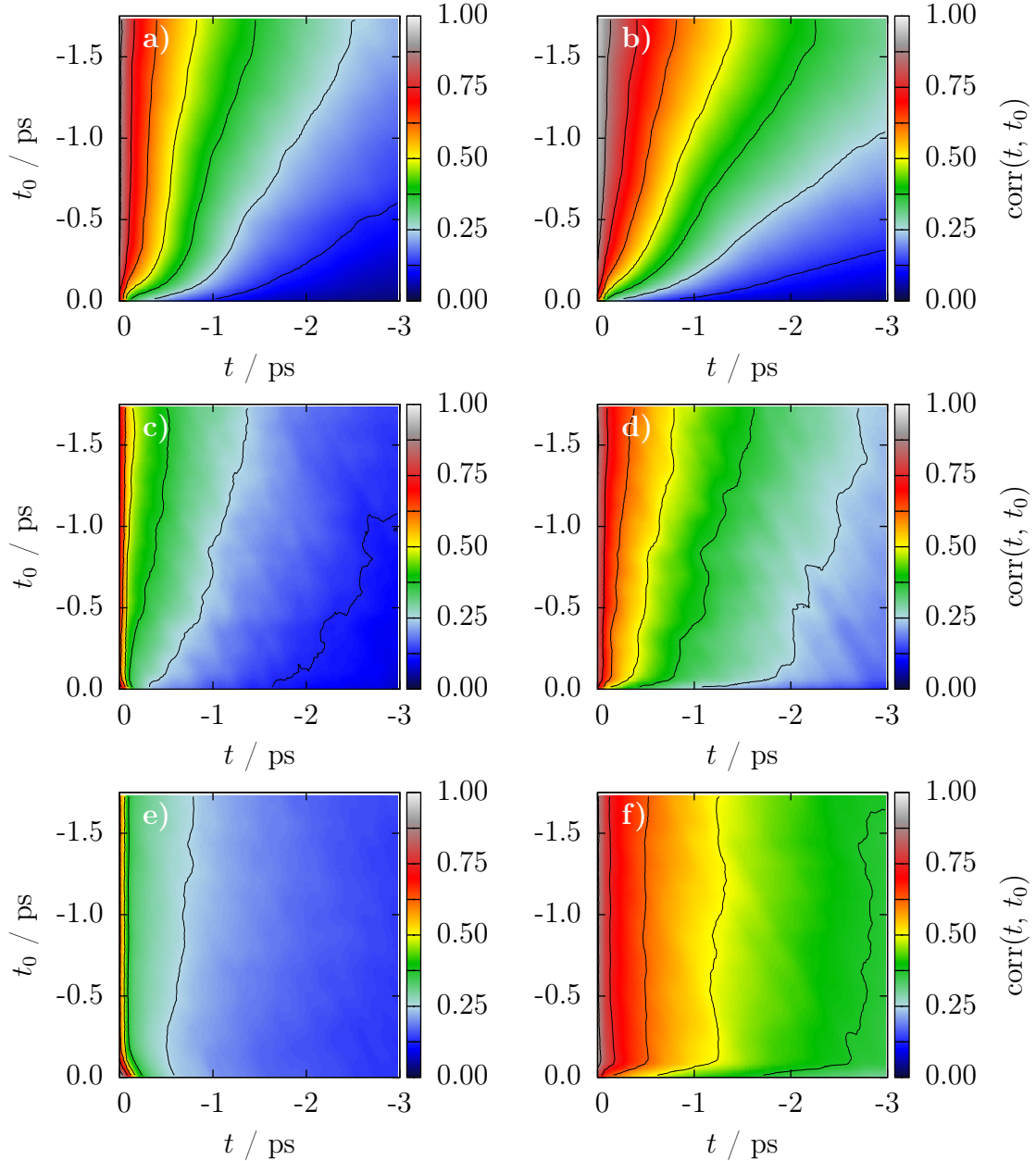


Abb. 6.29.: Korrelationsfunktionen der Teilchen HM (linke Spalte) und HB (rechte Spalte) für a-b) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), c-d) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und e-f) $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

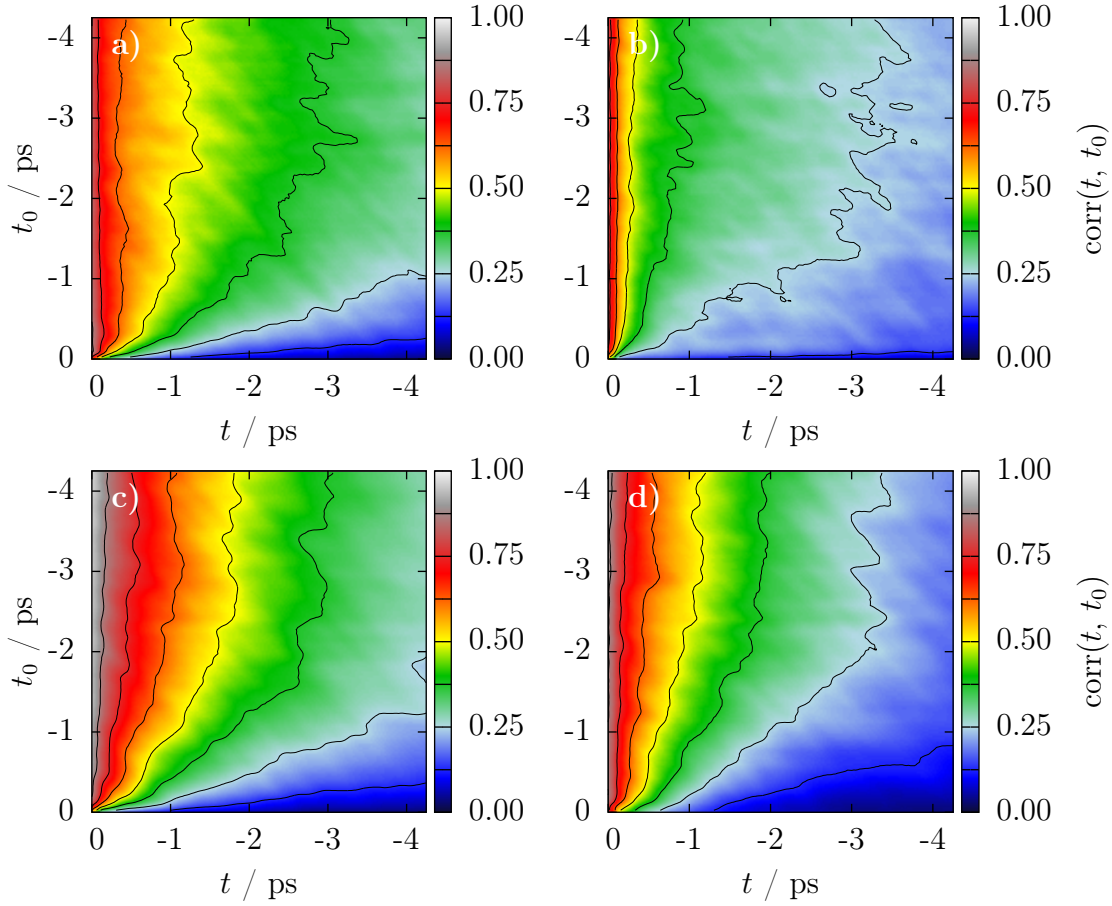


Abb. 6.30.: Korrelationsfunktionen von a) O1, b) O2, c) HB, d) HM für einen stöchiometrischen Elektrolyten mit 5 Na⁺- und 5 Cl⁻-Ionen, bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (H). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Das System beinhaltet 512 Wassermoleküle.

Für dieselben Systeme sind zusätzlich die Korrelationsfunktionen des HB- und HM-Atoms in Abb. 6.29 gezeigt. Zu beobachten ist, dass sich die charakteristischen Abklingraten im Bulk, d.h. bei betragsmäßig großen Referenzzeiten, für unterschiedliche Oberflächenladungsdichten deutlich unterscheiden. Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte sind die beobachteten Abklingraten des HM Atoms kleiner, die der Sauerstoffatome hingegen höher. Die Abklingrate für das HB Atom ist in allen Systemen von vergleichbarer Größe. Dies zeugt von einer höheren Mobilität des Clusters, da die schweren Teilchen schneller wechseln, jedoch einer "Versteifung" des Entladekandidaten. Ersteres lässt sich durch die höhere Triebkraft der Oberflächenladungsdichte erklären, letzteres durch eine stärkere Interaktion des geladenen Reaktionsclusters mit der Oberfläche, wodurch insbesondere die Wasserstoffatome tendenziell stärker zur Oberfläche gerichtet sind.

Neben den Bulkraten ist zu beobachten, dass alle Raten, mit Ausnahme der HM Rate für $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, mit Annäherung der Referenzzeit an den Entladezeitpunkt zuneh-

men. zunehmen je näher die Referenzzeit dem Entladezeitpunkt kommt. Offensichtlich ist der Transport durch den Grotthuss-Mechanismus bedeutend schneller in direkter Nähe zur Oberfläche, bzw. für schrittweise Entladungsmechanismen kurz vor der Entladung. Aus der Tatsache, dass sich im zweiten Fall auf der Pikosekundenskala geometrisch wenig ändert, lässt sich schließen, dass es sich nicht nur um einen Übergang von Bulk- zu Oberflächenraten handelt. Vielmehr ist es so, dass der Entladungsreaktion immer eine Steigerung der Abklingrate vorhergeht. Dies lässt den Schluss zu, dass Entladungen immer nach einer Phase höherer Aktivität stattfinden, durch welche vermutlich geometrische Präkonditionen erfüllt werden.

Einzig der Fall des HM Atoms für $\sigma = -7.52 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ unterscheidet sich von diesem Bild. Tatsächlich hat der "Knick" in dieser Korrelationsfunktion die Bedeutung, dass ab einer bestimmten Referenzzeit, ca. 100 fs vor dem Entladezeitpunkt, der ID-Vektor unvermittelt konstant bleibt. Die Korrelationsfunktion mit $t_0 = T$ zeichnet sich durch ein Plateau aus, welches für ca. 100 fs nahezu konstante Korrelation ($= 1$) zeigt. Für größere Zeiten setzt sich die Abklingfunktion wie vor dem Knick fort.

Dies resultiert aus folgender Symmetrieeigenschaft der untersuchten Korrelationsfunktion:

$$(\text{corr}(t, t_0) = \text{corr}(0, t_0 - t)) , \text{ falls } \vec{\text{ID}}(t + t_0) = \vec{\text{ID}}(t_0) \quad (6.4.13)$$

Diese Eigenschaft kann man anhand von Konturlinien mit der Steigung -1 identifizieren. Physikalisch bedeutet der Knick in der Korrelationsfunktion, dass das HM Atom in einen stabilen Zustand gelangt aus dem ein Wechsel nicht mehr möglich ist.

Man kann erkennen, dass die HB Korrelation bei $-\sigma \leq 11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ langsamer abklingt als die HM Korrelation. Tatsächlich nimmt die HM-Rate, als Funktion der Oberflächenladungsdichte, deutlich schneller zu als die HB Rate. In diesen Systemen ist der Zundelkomplex vorwiegend in der ersten Schicht gelöst. Da beide Sauerstoffatome auf ähnlichem Niveau liegen, sind also schnelle Wechsel zwischen den verschiedenen Wasserstoffatomen des Clusters mit dem Entladekandidaten möglich.

Elektrolyte verhalten sich in Bezug auf die Abklingraten vergleichbar zu reinem Wasser wie in Abb. 6.30 exemplarisch zu sehen ist. Da dies auch für die nichtstöchiometrischen Elektrolyte und bei unterschiedlichen Konzentrationen gilt, wird auf entsprechende Abbildungen verzichtet.

Gleiches gilt für ausschließlich Na^+ -Ionen enthaltende Systeme, wie in Abb. 6.31 exemplarisch gezeigt ist. Chloridionen in der Lösung zeigen hingegen einen Einfluss auf die Abklingraten, wenn ihre Anzahl zwei oder mehr (pro 512 Wasser) beträgt. Alle betrachteten Clusteratome verhalten sich hier wie reines Wasser bei geringer Triebkraft, am nächsten kommt es dem Verhalten bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Dies liegt offenbar daran, dass die Anionen, relativ zum reinen Wasser, hemmend auf die Entladungsreaktion wirken, analog

wie es für die Reaktionskoordinate in Kap. 6.1.2 zu beobachten war.

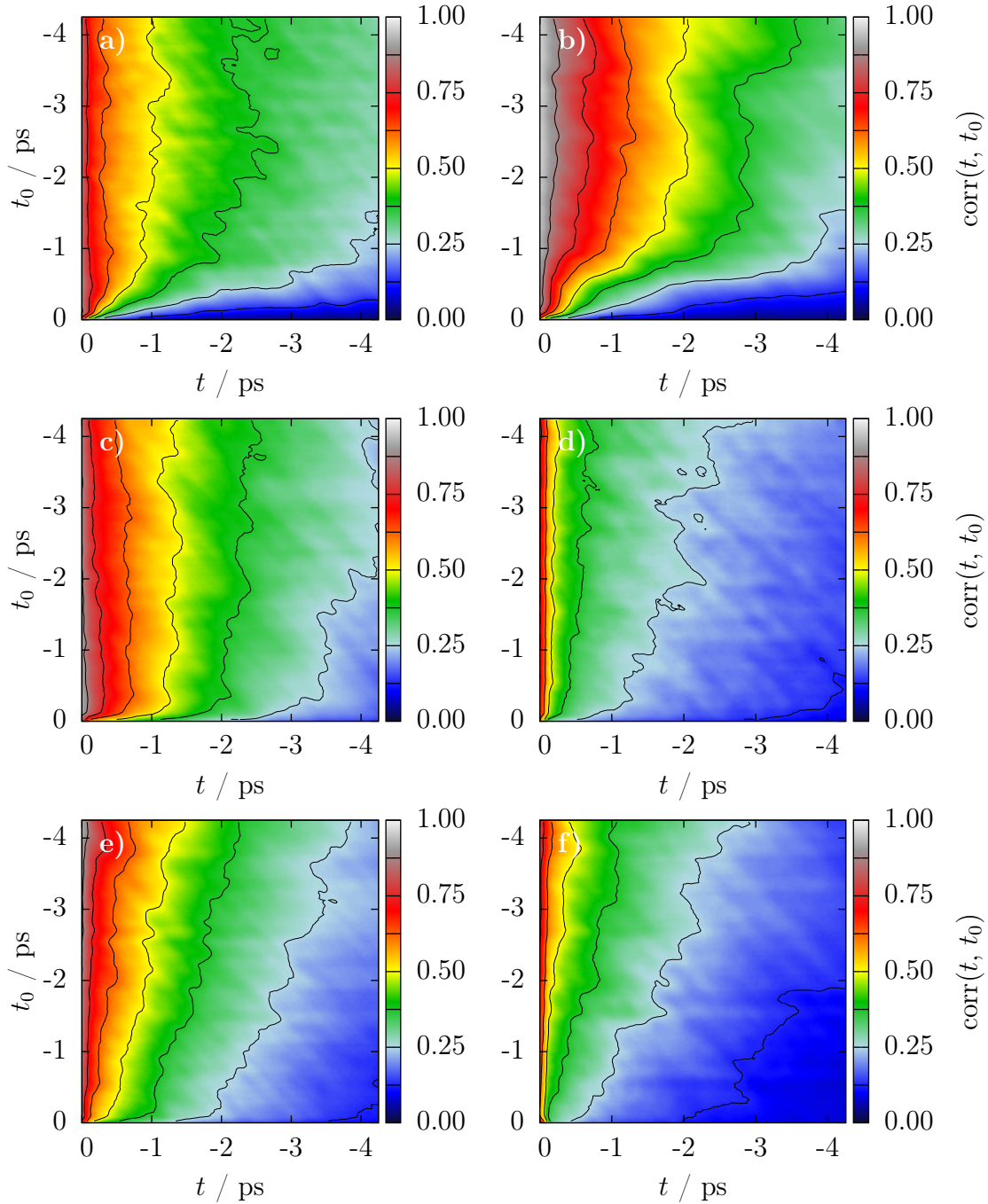


Abb. 6.31.: Korrelationsfunktionen von a) O1 und b) HB des Systems mit 5 Na^+ (N), sowie von c) O1, d) O2, e) HB und f) HM des Systems mit 5 Cl^- Ionen (Q). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Beide Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Ähnlich wie die gelösten Anionen ändern auch die adsorbierten Ionen das Abklingverhalten der Korrelationsfunktionen. Für geringe Bedeckungen (nicht dargestellt) ist kein

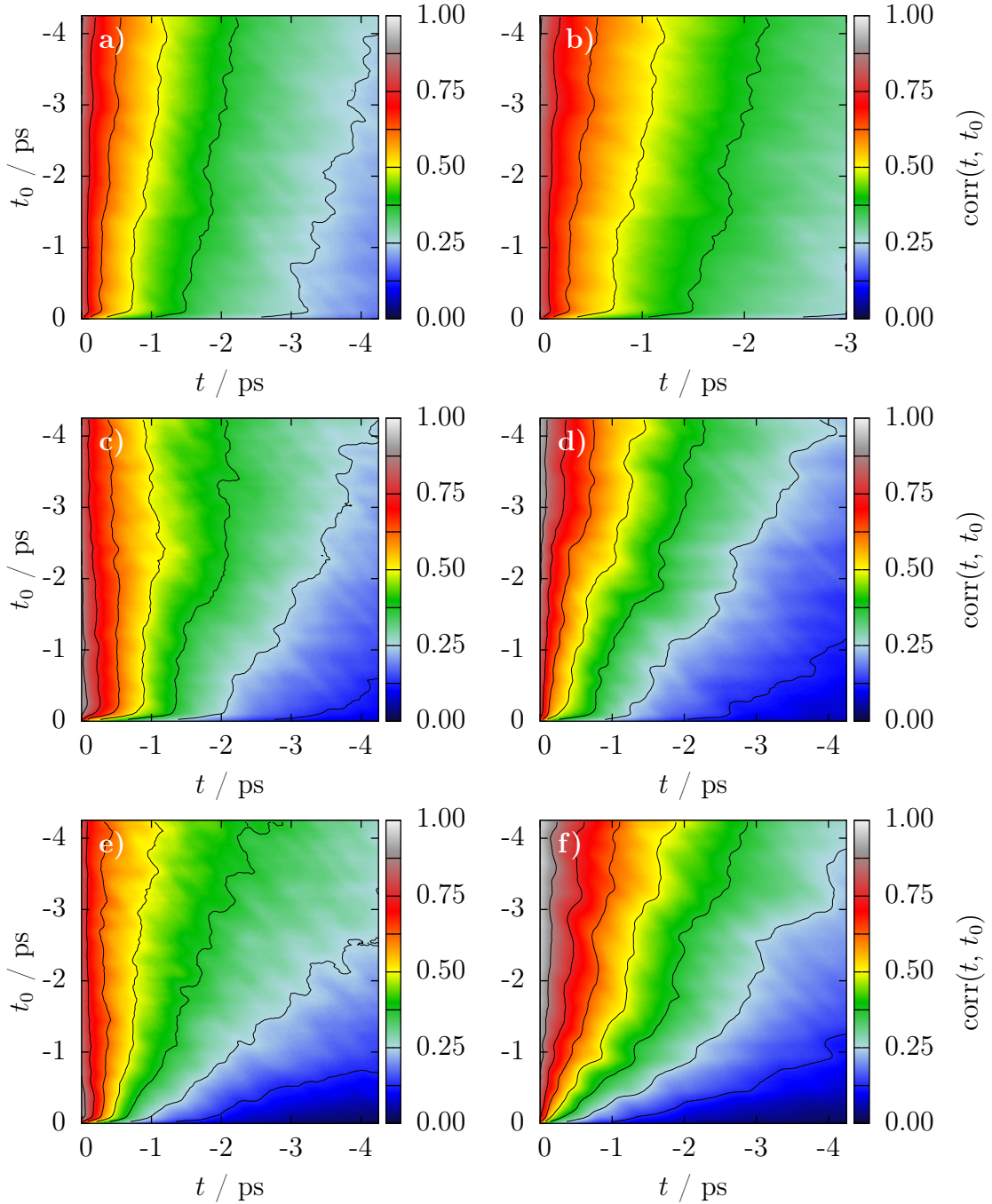


Abb. 6.32.: Korrelationsfunktionen von O1 (linke Spalte) und HB (rechte Spalte) des Systems mit a-b) 1 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (R), c-d) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (T) und e-f) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Effekt zu erkennen, während höhere Konzentrationen eine Verringerung der Wasserstoffabklingraten und eine Erhöhung der Sauerstoffabklingraten hervorrufen (vgl. Abb. 6.32). Aus dem Abklingverhalten des O1- und HB-Atoms erkennt man, dass das System mit sau-

berer Oberfläche und $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ diesem Fall am ähnlichsten ist. Für die Mobilität des Reaktionsclusters führt die Substitution der homogenen Oberflächenladungsdichte in heterogene Beiträge, als wäre die Gesamtoberflächenladung um den heterogenen Beitrag verringert worden. Mit anderen Worten: die Mobilität des Clusters reagiert nur sensitiv auf die homogene Oberflächenladungsdichte. Dies zeigt sich in Abb. 6.32. Hier verhält sich die Korrelationsfunktion auf die Erhöhung der Oberflächenladungsdichte qualitativ so wie es beim reinen Wasser zu erwarten wäre.

Bei anfänglicher Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte zeigt sich, dass die Abklingrate fern der Entladung schneller ist als im dem System mit der höchsten Triebkraft in reinem Wasser. Dafür ändert sich die Rate jedoch nur geringfügig bei der Annäherung der Referenzzeit an die Entladezeit.

Die weitere Erhöhung bewirkt das Gegenteil. Hier wird die Bulkrate etwas geringer, dafür zeigt sich eine ausgeprägte Änderung während der letzten Pikosekunden vor der Entla-

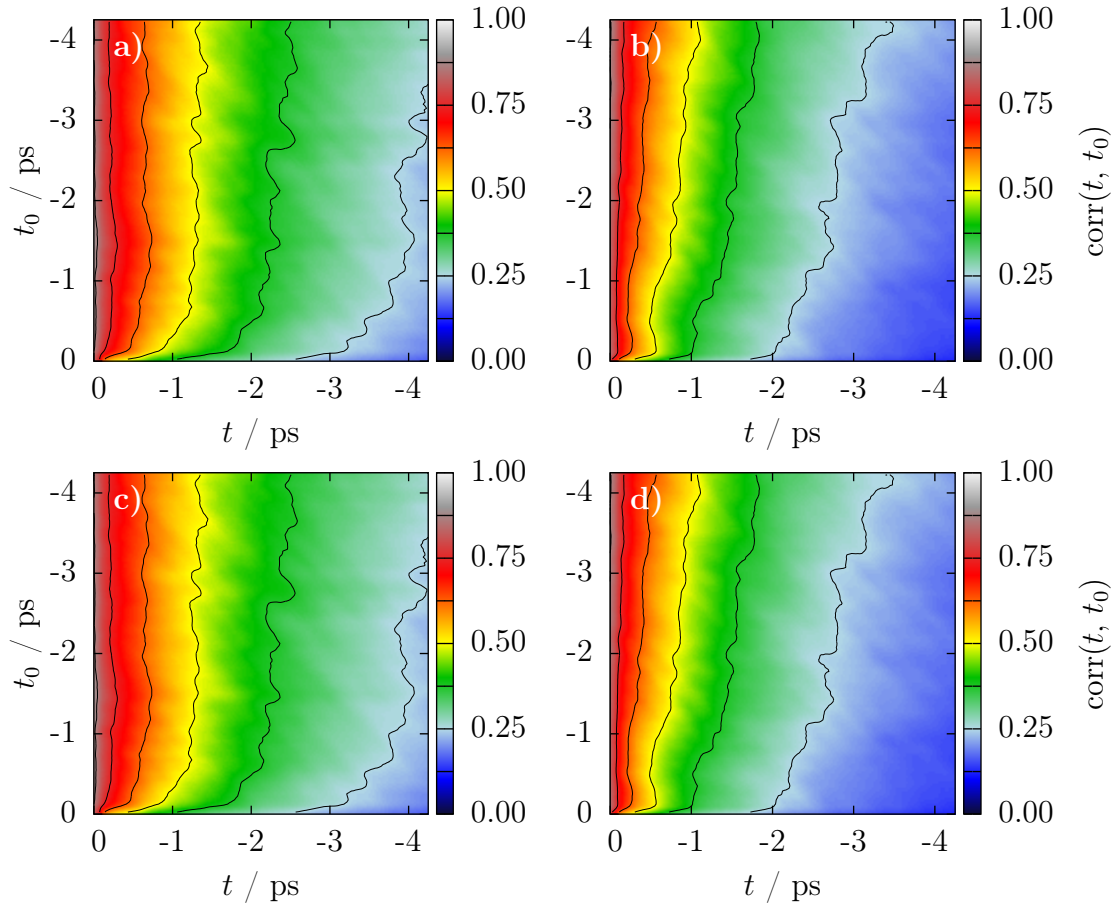


Abb. 6.33.: Korrelationsfunktionen von O1 (linke Spalte) und HB (rechte Spalte) von Systemen mit a-b) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (V) und c-d) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (W). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

dung, sehr ähnlich dem System mit sauberer Oberfläche und äquivalenter Oberflächenladungsdichte.

Abb. 6.33 zeigt, dass auch bei hoher Oberflächenladungsdichte zusätzliche adsorbierte Anionen die scheinbare Triebkraft reduzieren. Die Korrelationsfunktion ist hier vergleichbar mit dem System bestehend aus zwei adsorbierten Chloridionen und $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine Erhöhung der Oberflächenladungsdichte führt wiederum zu einer Steigerung der scheinbaren Triebkraft.

6.4.2. Femtosekundenskala

In diesem Unterkapitel wird die bisherige Untersuchung der Autokorrelationsfunktion auf der Femtosekundenskala weitergeführt um einen gezielten Blick auf das Kurzzeitverhalten vor der Entladungsreaktion zu erhalten.

Systeme mit hoher scheinbarer Triebkraft entladen auf der Skala von einigen Femtosekunden, geringe scheinbare Triebkraft führt dazu, dass die Entladungsreaktion auf einer Zeitskala von 100 Femtosekunden abläuft, wie in Abb. 6.34 zu sehen ist. Dennoch ist auch für Systeme mit hoher scheinbarer Triebkraft eine "Vorankündigung" auf der 10 Femtosekundenskala zu beobachten. Hier ist O1 als repräsentatives Atom ausgewählt, da es das Teilchen mit der größten Trägheit ist. Außerdem zeigt das HM Atom qualitativ das gleiche Verhalten und wird daher nicht dargestellt. Für hohe Oberflächenladungsdichten sinkt die Korrelationsabklingrate vor der Entladung erst einmal ab, bevor eine rapider Zuwachs sichtbar wird. Intermediäre Oberflächenladungsdichten zeichnen sich durch einen monotonen und zunehmend beschleunigten Abfall der Autokorrelation aus. Bei kleinen Oberflächenladungsdichten zeigt sich ein gänzlich anderes Bild, welches auf den veränderten Entladungsmechanismus zurückzuführen ist. Ungefähr 100 Femtosekunden vor der Entladung werden die Konturlinien der Abbildung nahezu linear mit einer Steigung von -1. Dies bedeutet, dass der ID-Vektor sich ab diesem Zeitpunkt nicht mehr ändert (siehe Diskussion im letzten Unterkapitel).

Das nach dem Plateau folgende Abklingverhalten entstammt nur noch der Entwicklung des ID-Vektors vor dieser kritischen Zeit. Wenn sich der ID-Vektor nicht mehr ändert, bedeutet dies, dass das O1 Atom (und in gleichem Maße das HM Atom) festgehalten ist und ID-Wechsel durch äußere Einflüsse unterdrückt werden. Anschaulich kann man sich das so vorstellen, dass der Reaktionscluster beginnt, mit der Oberfläche zu koppeln und sich während dieser Zeit immer tiefer in einem lokalen Energieminimum lokalisiert wird, sozusagen als adsorbiertes Hydroniumion.

Um O1 oder HM wechseln zu können, muss nun erst die energetisch günstige Wechselwirkung mit der Oberfläche gebrochen werden. Andererseits offenbart diese Darstellung, dass

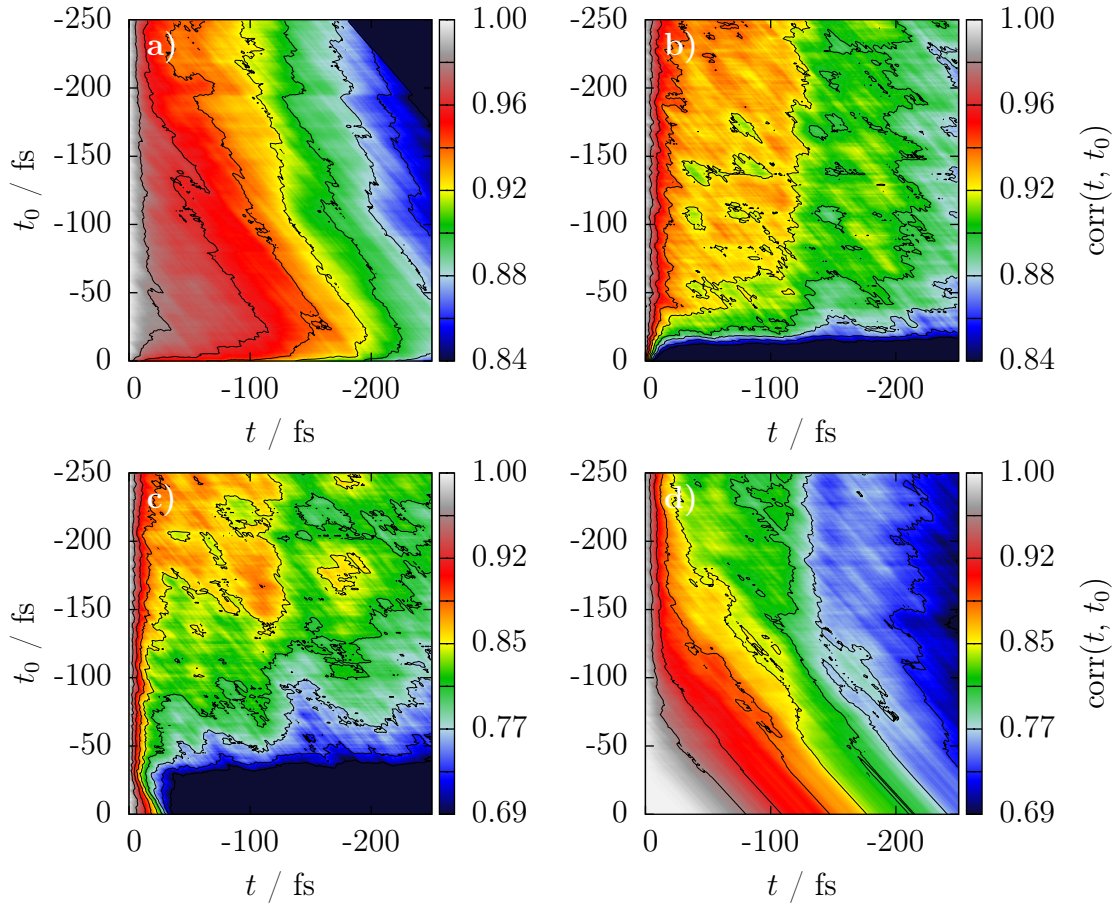


Abb. 6.34.: Korrelationsfunktionen von O1 in Systemen mit reinem Wasser bei a) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), b) $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B), c) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125 mal des Wertebereichs der Farbskala. Zur besseren Erkennbarkeit ist die Farbskala in jeder Reihe unterschiedlich gewählt und die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

die Entladung bei dieser geringen Oberflächenladungsdichte ein quasistationärer Vorgang ist. Der Reaktionscluster ist während der gesamten Dauer in seinem adiabatisch günstigsten Zustand, während die Interaktion mit der Oberfläche langsam gesteigert wird. Hier wird also offensichtlich keine Energiebarriere überwunden, im Gegensatz zu den anderen Oberflächenladungsdichten, stattdessen verschiebt sich das freie Energie Minimum sukzessive zu dem adsorbierten Zustand hin.

Nachdem die Abhängigkeit der Korrelationsfunktion von der Oberflächenladungsdichte geklärt ist, wird die Abhängigkeit für Elektrolyte diskutiert. Elektrolyte zeigten in den obigen Analysen fast ausnahmslos den gleichen Entladungsmechanismus wie reines Wasser bei gleicher Oberflächenladungsdichte. In der Tat findet man nur wenige Unterschiede in der Korrelation des O2 Atoms, wie in Abb. 6.35 zu sehen ist. Als Referenz ist zusätzlich das O2-Abklingverhalten in reinem Wasser dargestellt.

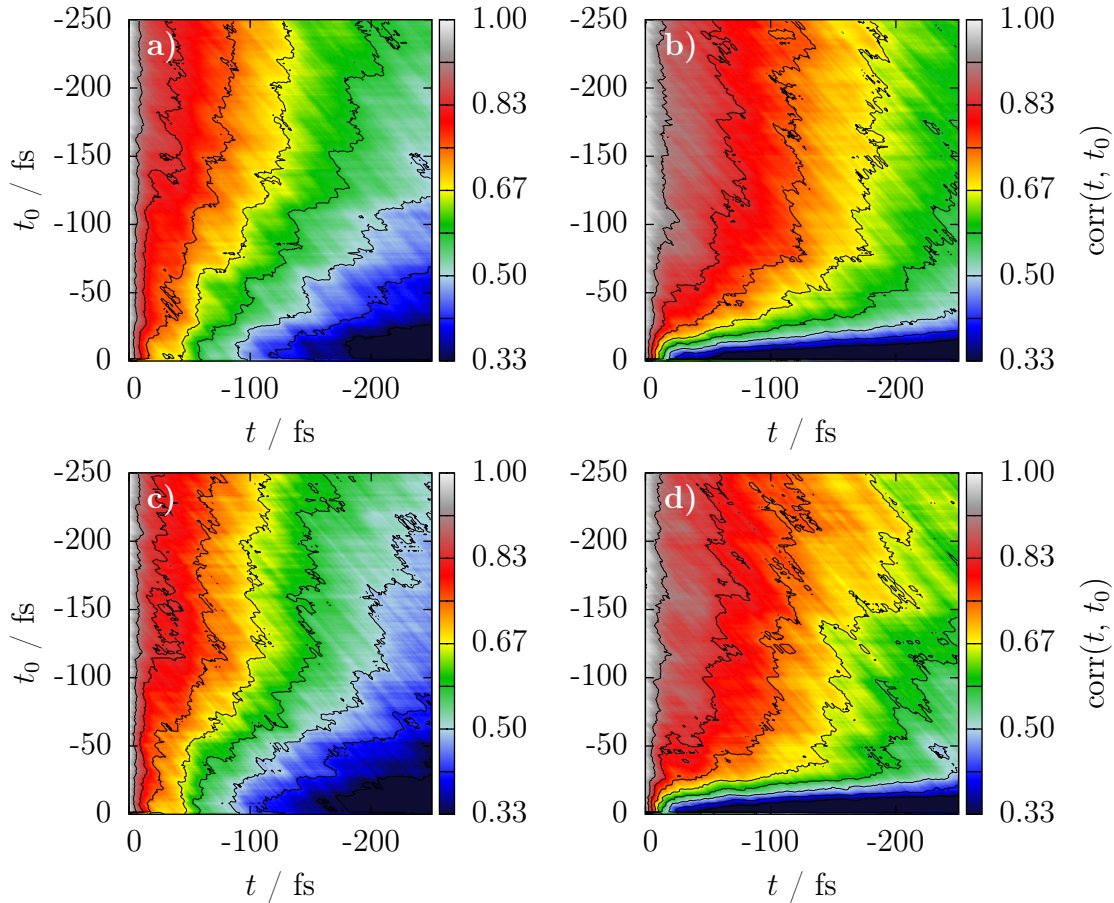


Abb. 6.35.: Korrelationsfunktionen von O2 für a) reines Wasser (A), b) 2 Na⁺ (M), c) 5 Na⁺, 5 Cl⁻ (H), d) 5 Na⁺, 2 Cl⁻ (J). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125 mal des Wertebereichs der Farbskala. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Im Gegensatz zum O1 Atom erhöht das O2 Atom seine Abklingrate monoton und zeigt keinen Sprung in reinem Wasser und stöchiometrischen Elektrolyten. Ansonsten ist das Abklingverhalten sehr ähnlich zu dem O1 Atom. Vergleicht man hingegen den nichtstöchiometrischen Elektrolyten und die Systeme, in denen ausschließlich Kationen in Lösung vorliegen, so zeigt sich, dass Systeme mit Kationenüberschuss zu einem stärkeren Sprung der Abklingfunktion vor der Entladung neigen. Zur gleichen Zeit ist die Zeitentwicklung vor diesem Sprung mit zunehmendem Überschuss konstanter.

Die Anwesenheit der Kationen führt also offensichtlich zu einer erhöhten Abklingrate des O2 Atoms. Da O1 unbeeinflusst bleibt, äußert sich diese Eigenschaft nicht unbedingt in erhöhtem Transport, da die Ladung des Reaktionsclusters durch das O1 Atom bestimmt wird. Es werden vermehrt neue Partner für das aktuelle O1 gesucht, als im Referenzsystem. Es liegt also vermutlich ein hydroniumartiger Zustand vor. Dies kann vielfältige Ursachen haben. Zum einen wäre es möglich, dass die durch die Kationen in ihrer Struk-

tur beeinflusste erste Wasserschicht nur ungünstige Partner für das O1 Atom bereitstellen kann, welche nach kurzer Zeit wieder ersetzt werden. Andererseits könnte die Anwesenheit der Kationen und ihre Nähe zum Reaktionscluster bewirken, dass der Hydroniumzustand gegenüber dem Zundelzustand stabilisiert wird. In diesem Fall würden geeignete Partner gefunden werden, der Wechsel des HB Atoms zu diesen Partnern ist aber durch die Lösungsumgebung gehemmt. Ein verstärkter Diffusionscharakter der Bewegung zur Oberfläche könnte eine Konsequenz dessen sein.

Die Autokorrelation der Systeme mit heterogener Zusammensetzung der Oberflächenladung lässt sich gut durch das HM Atom charakterisieren (vgl. Abb. 6.36). Je mehr heterogene Ladung sich auf der Oberfläche befindet, desto geringer ist die scheinbare Triebkraft. Dies zeigt sich daran, dass die Identität des HM Atom vor der Entladung konstant gehalten wird, analog zu den Systemen mit geringer Oberflächenladungsdichte. Die linearen

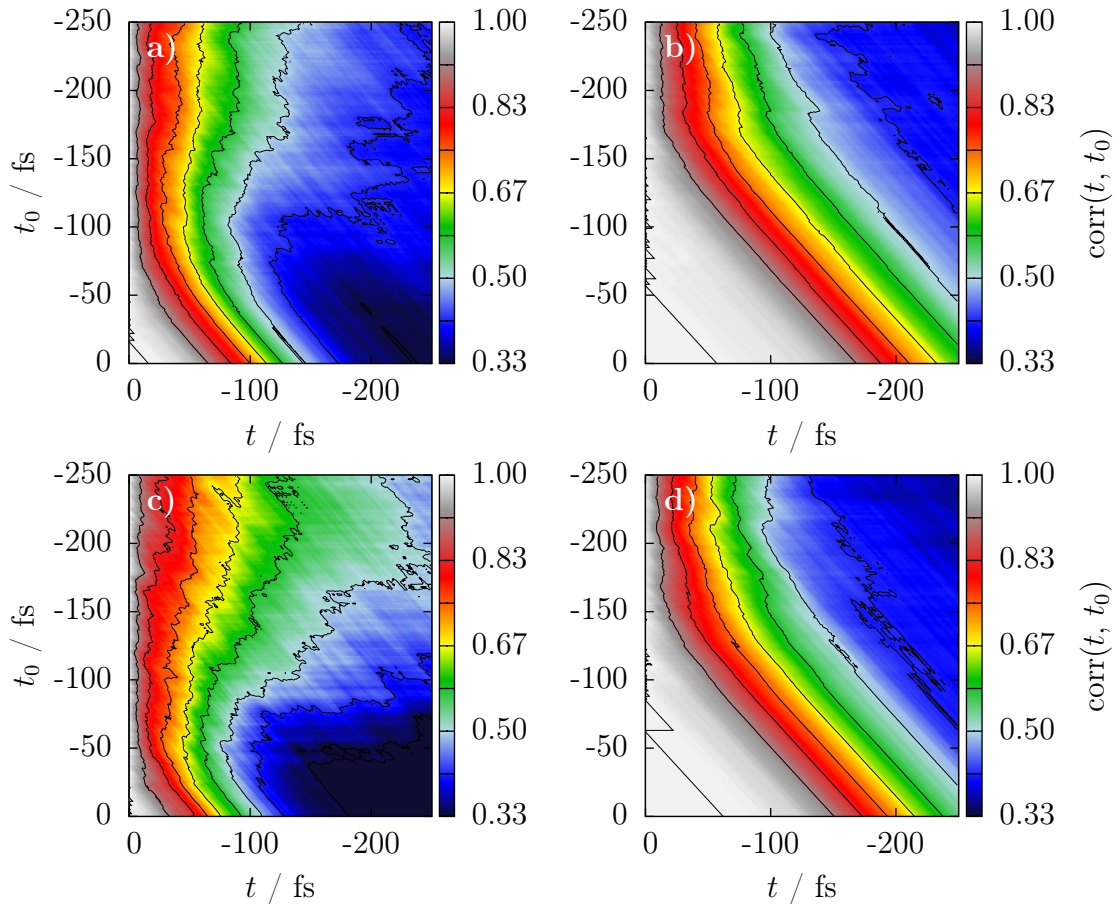


Abb. 6.36.: Korrelationsfunktionen von HM für a) 1 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (R), b) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (S), c) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U) und d) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (V). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125 mal des Wertebereichs der Farbskala. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

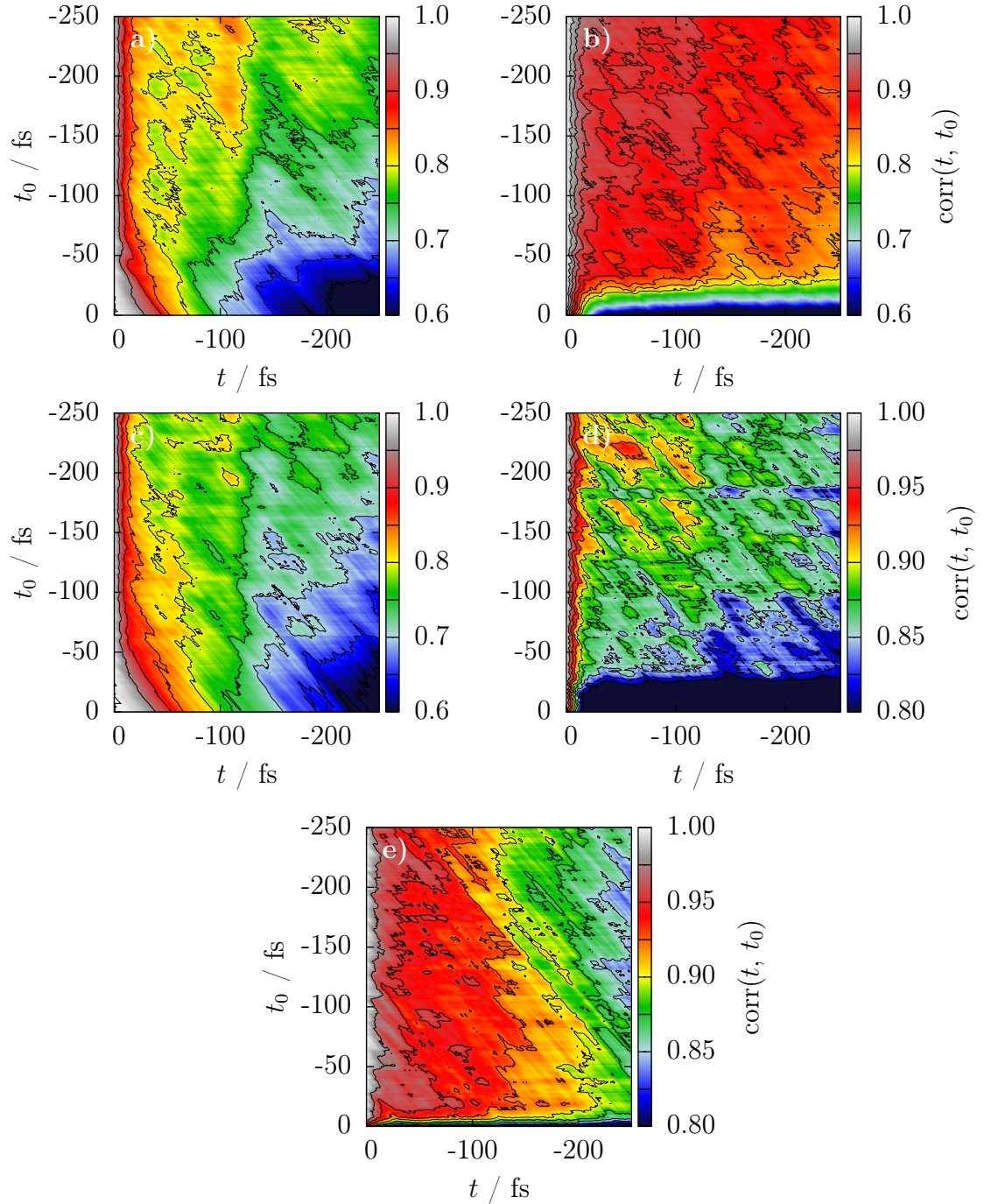


Abb. 6.37.: Korrelationsfunktionen von O1 für a) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (V), b) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (W), c) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (S), d) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (T) und e) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U). Die eingezeichneten Isolinien markieren konstante Korrelationswerte in Abständen von 0.125 mal des Wertebereichs der Farbskala. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Korrelationsfunktionen geglättet und die Farbskalen unterschiedlich gewählt. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Konturlinien beginnen umso früher vor der Entladung je mehr Ladungsdefekte eingebracht wurden. Dies kehrt sich, durch Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte, um. Offenbar ähneln alle diese Systeme dem Systemen mit der kleinsten Oberflächenladungsdichte in reinem Wasser Abb. 6.34. Dieser Eindruck relativiert sich bei der Betrachtung des O1 Atoms für diese Systeme, wie in Abb. 6.37 gezeigt. Hier zeigt sich, dass das Verhalten ein breites Spektrum abdeckt. Durch die Einführung von zwei Ladungsdefekten erhält man zunächst eine geringe scheinbare Triebkraft. Steigert man die homogene Oberflächenladungsdichte, wird erst der intermediäre Fall und dann der Fall mit hoher scheinbarer Triebkraft erreicht. Analog verhält es sich mit 4 Oberflächendefekten. Hier gibt es den Fall der geringen und intermediären scheinbaren Triebkraft.

6.4.3. Subfemtosekundenskala

Neben den beiden zuvor diskutierten Zeitskalen finden sich für einige Systeme noch eine hier mit "Subfemtosekunden" bezeichnete Zeitskala. Während die ersten beiden Zeitskalen unmittelbar eine physikalischen Bedeutung haben, muss der Begriff der Subfemtosekundenskala erst präzisiert werden. Der Zeitschritt der Simulationen beträgt 0.25 fs, ist somit im Subfemtosekundenbereich einzuordnen. Jeglicher Prozess der deutliche Dynamik auf dieser Zeitskala aufweist, ist allerdings prinzipiell kritisch zu sehen. Der Zeitschritt ist so gewählt, dass jede für die Simulation wichtige Eigenschaft mit hinreichender Auflösung dargestellt werden kann. Das bedeutet wiederum, nur Prozesse, die durch eine ausreichende Anzahl von Zeitschritten in ihrer Dynamik beschrieben werden können, sind numerisch ausreichend stabil und akkurat genug. Bei dem verwendeten Zeitschritt würde dies für Zeiträume von einigen Femtosekunden zutreffen.

Die in diesem Unterkapitel diskutierten Phänomene sind daher in ihrer Natur als hochgradig artifiziell zu bezeichnen und ergeben sich aus Artefakten der numerischen Integration. Dennoch lassen Sie eine physikalische Interpretation zu, wie im Folgenden weiter ausgeführt wird.

In Abb. 6.38 ist eine Unstetigkeit der Autokorrelationsfunktion dargestellt. Es ist wie gesagt nicht sofort ersichtlich, welche Bedeutung diese Unstetigkeit hat oder was sie verursacht. Klar ist jedoch, dass von einem Zeitschritt auf den nächsten die Korrelationsfunktion einen bedeutenden unstetigen Abfall aufweist, wie er zu keinem anderen Zeitpunkt auftritt. Diese Unstetigkeit tritt vom vorletzten zum letzten Zeitschritt vor der Entladung, also in der Zeit von -0.5 fs bis -0.25 fs, auf. Zwischen -0.25 fs und dem Entladezeitpunkt ist die Korrelationsfunktion identisch 1, der ID-Vektor bleibt also genau einen Zeitschritt fest.

Anschaulich bedeutet z.B. der Sprung von dem Wert 1 auf 0.8 in Abb. 6.38, dass in 20%

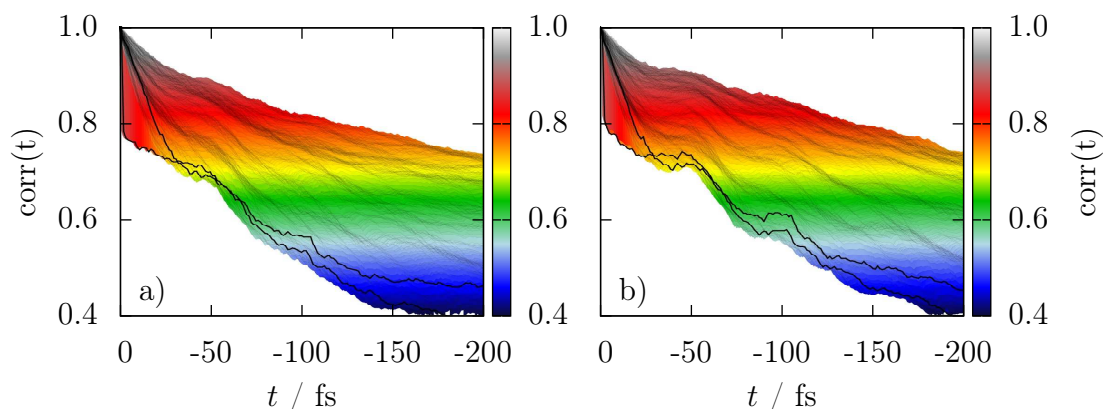
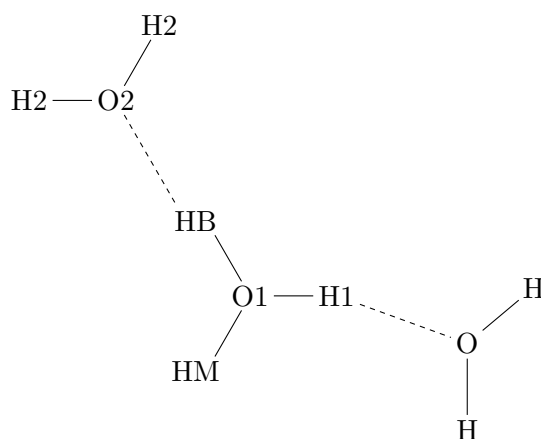


Abb. 6.38.: Korrelationsfunktionen von a) HM und b) HB für ein System mit reinem Wasser bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E). Zeigt man die Korrelationsfunktionen aus Kap. 6.4.2 in einer 3D Darstellung statt farbkodiert und projiziert nun alle Wertepunkte auf die xz-Ebene, so erhält man die gezeigte Abbildung. Die dünn gezogenen Linien sind dabei alle Korrelationsfunktionen mit ihren unterschiedlichen Referenzzeiten. Zur Erleichterung des Ablesens ist der Wert der Korrelationsfunktion zusätzlich farbcodiert. Die Korrelationsfunktion mit dem Entladezeitpunkt als Referenzpunkt und zwei Zeitschritte (0.5 fs) vor der Entladung sind durch breite schwarze Linien ausgezeichnet. Das System beinhaltet 512 Wassermoleküle.

der Trajektorien das HM-, bzw. das HB-Atom, unmittelbar vor der Entladung sprunghaft gewechselt wird. Dies kann zwei Ursachen haben. Erstens: durch die Wahl eines anderen Entladekandidaten (HM) wird die Entladung von einem Zeitschritt zum nächsten energetisch so günstig, dass sie spontan und instantan abläuft. Zweitens: Der erste Entladekandidat ist für die Entladungsreaktion ungünstig (z.B. wegen einer sterischen Hinderung), obwohl der Reaktionscluster bereits nah genug an der Oberfläche ist, um abzureagieren. Durch den spontanen Wechsel des Kandidaten könnte eine instantane Entladung verursacht werden. Dann würde der Selektionsalgorithmus an dieser Stelle eine Unzulänglichkeit des Modells kompensieren. Grundsätzlich gibt es 4 mögliche Realisierungen für einen solchen spontanen Sprung. Diese sind im nachfolgenden Schema veranschaulicht:



Die folgenden Transformationen sind möglich:

1. HM wechselt mit H1.
2. HM wechselt mit einem der H2.
3. HB wechselt mit H1, dadurch wird der Wechsel des HM zu einem der H Atome ermöglicht.
4. Da HM ursprünglich auch aus der Menge der H2 gewählt sein kann, gibt es noch den Fall, dass HB mit H1 wechselt und HM mit dem verbliebenem H1 wechselt.

Die ersten beiden Transformationen sind jederzeit möglich, da HM zu jedem Zeitpunkt, anhand eines Abstandskriteriums, frei gewählt wird. Es zeigt sich jedoch, dass auch das HB Atom eine Unstetigkeit aufweist, welche quantitativ sehr stark mit der des HM Atoms korreliert. Das bedeutet, dass ein Sprung des HM Atoms von einem Sprung des HB Atoms begleitet ist. Somit verbleiben nur die letzten beiden Transformationen. In Kap. 6.5.4 wird auf die Transformationsart im Detail eingegangen.

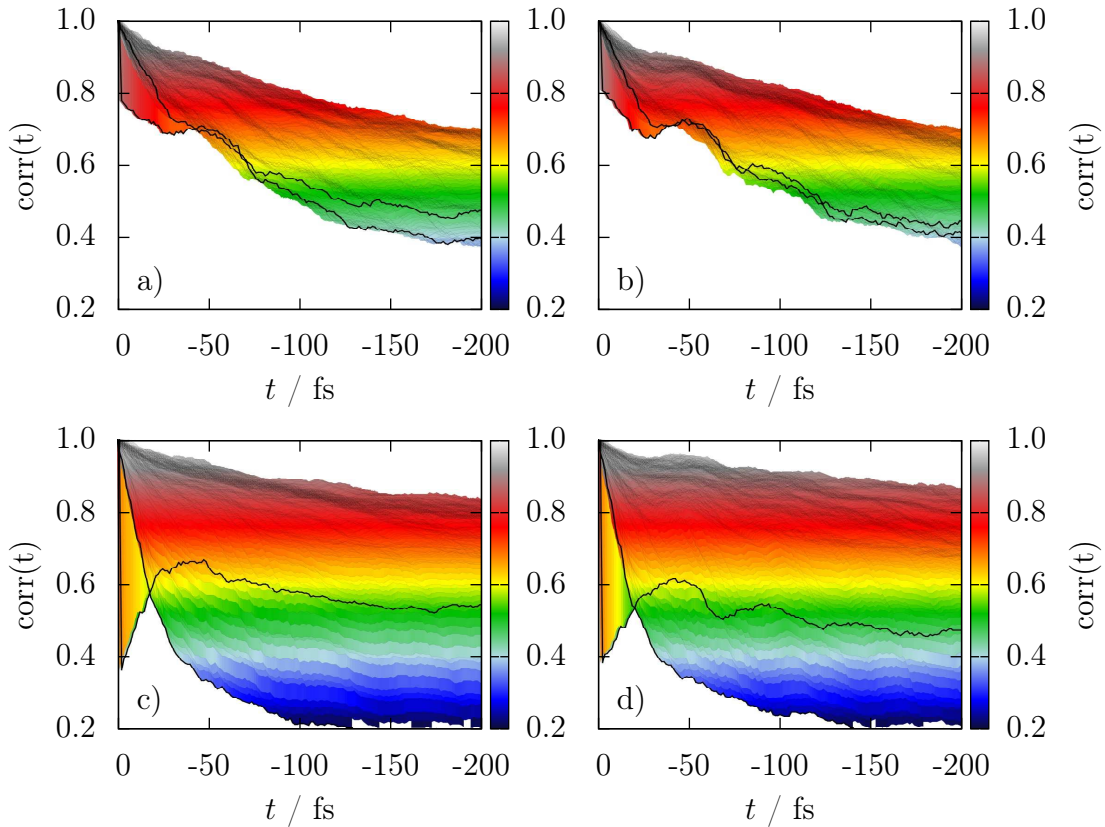


Abb. 6.39.: Korrelationsfunktionen analog zu Abb. 6.38 von HM (linke Spalte) und HB (rechte Spalte) für a-b) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H) und c-d) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J). Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Im Folgenden werden zunächst die Diskontinuitäten der verschiedenen Systeme im Vergleich diskutiert. Diskontinuitäten scheinen ein Charakteristikum von Systemen mit hoher scheinbarer Triebkraft zu sein. Neben dem reinen Wasser in Abb. 6.38 zeigen sie sich auch für die meisten Elektrolyte, wie in Abb. 6.39 und Abb. 6.40 erkennbar ist. Man erkennt für die gezeigten Elektrolyte eine qualitativ ähnliche Diskontinuität. Zusätzlich fällt noch auf, dass die Diskontinuität in Systemen mit stöchiometrischen Elektrolyten sogar quantitativ näherungsweise identisch zu dem System mit reinem Wasser ist. Die übrigen Elektrolyte hingegen zeichnen sich alle durch eine deutlich stärkere Diskontinuität aus. Allen ist gemein, dass sie über Überschusskationen verfügen. Offenbar ist die Anwesenheit von Kationen in der ersten Wasserschicht ein Trigger für die HM- bzw. HB-Sprünge.

Im Vergleich zu den Systemen mit einer Diskontinuität sind in Abb. 6.40 (oben) Korrelationsfunktionen für Systeme mit einzelnen Anionen die repräsentativ für Systeme mit geringer scheinbarer Triebkraft sind. Sie zeigen keine Diskontinuität, sowohl bei HB als auch bei HM.

Die Diskontinuität ist sehr sensitiv gegenüber der scheinbaren Triebkraft. Bereits in in-

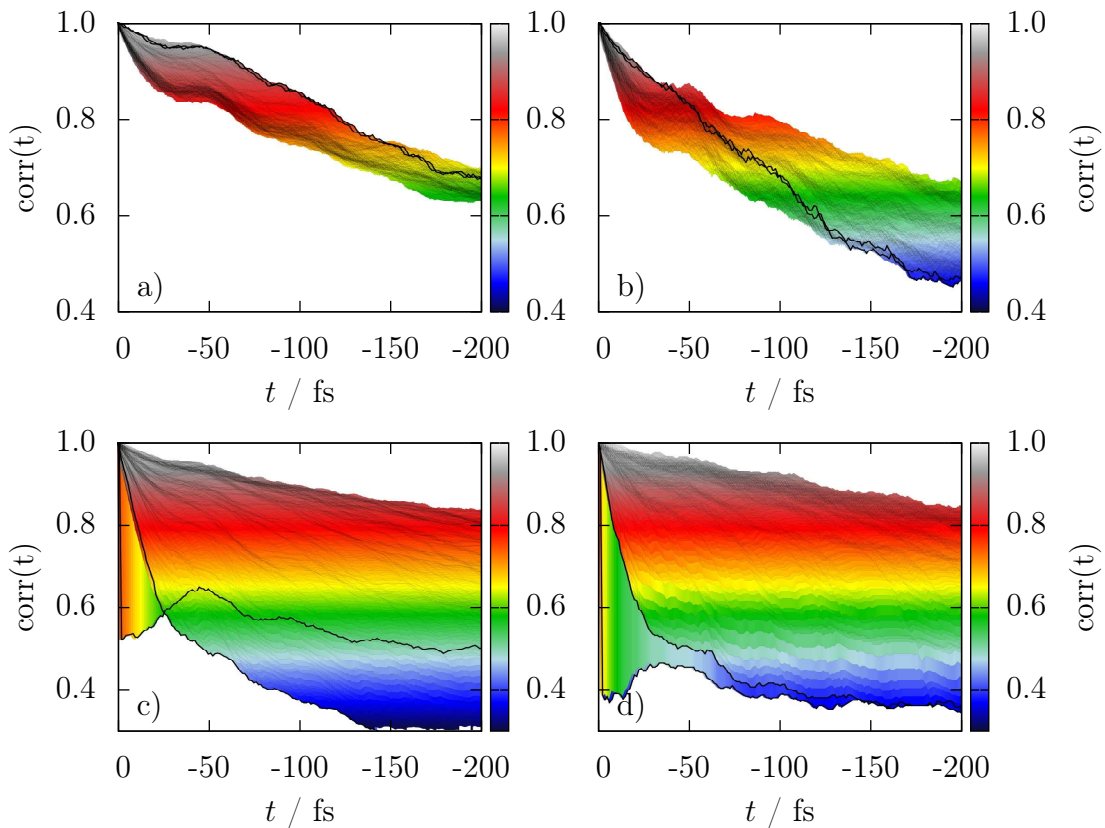
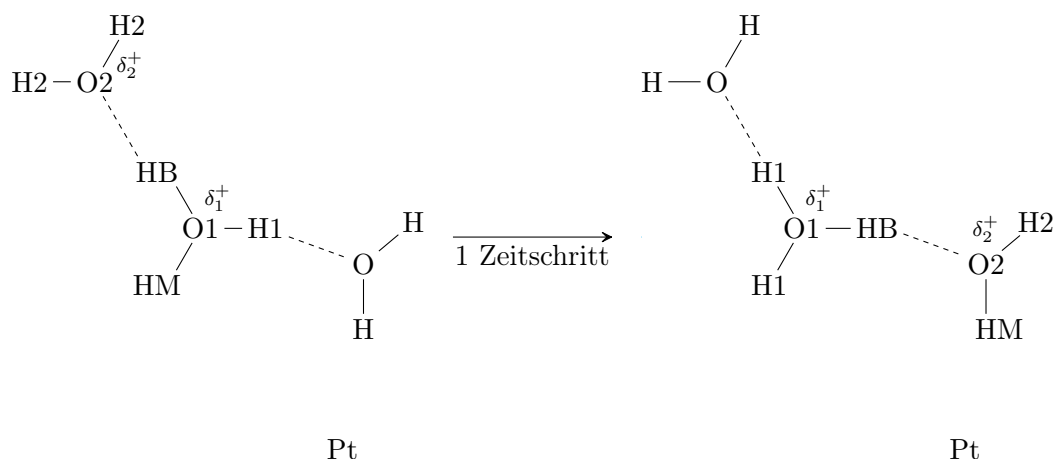


Abb. 6.40.: Korrelationsfunktionen analog zu Abb. 6.38 für HB für a) 1 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (R), b) 1 Cl^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (O), c) 1 Na^+ bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (L) und d) 5 Na^+ bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (N). Alle Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

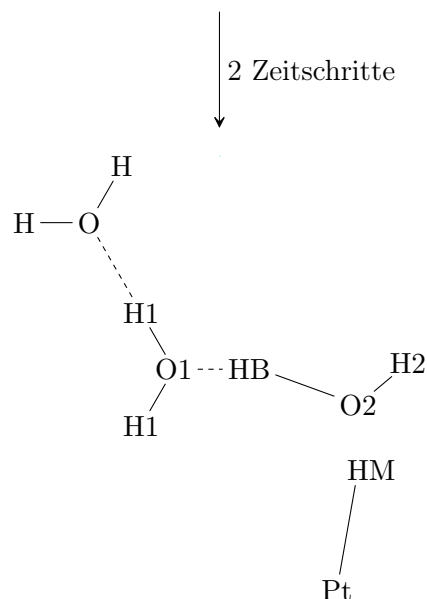
termediären Systemen tritt sie nicht mehr auf.

Eine wichtige Konsequenz des HB-Sprunges ist bislang noch nicht diskutiert worden. Tritt Fall 3 der möglichen Transformationen ein, ist dies gleichbedeutend damit, dass der Entladekandidat (HM) an das O2 Atom gebunden ist. Das Besondere ist, dass dies im Moment der Entladung der Fall sein muss. Die Entladung ist darüber definiert, dass die Metallzustände mindestens 90% zum adiabatischen Zustand beitragen. Gleichzeitig muss also ein Großteil der Überschussladung vom Reaktionscluster auf die Oberfläche übertragen sein, bzw. sich mit der Oberflächenladung neutralisieren. Im Reaktionscluster ist aber der Großteil der Ladung um das O1 und das HB lokalisiert. Da das HB gerade eben erst seine Identität gewechselt hat, muss sich der Cluster zu diesem Zeitpunkt in einem reinen Hydroniumzustand befunden haben. Innerhalb der "Subfemtosekenskala" hat sich aber selbst das leichte HB nicht weit bewegen können.

Die stattfindende Dynamik lässt sich in folgendem Reaktionsschema veranschaulichen:



Innerhalb eines Zeitschrittes wechselt HB mit H1 und HM wird aus einem der neuen H2 gewählt. Im nächsten Zeitschritt werden zunächst keine Bindungen mehr gebrochen. In dem darauf folgenden Zeitschritt findet allerdings die Entladung statt und damit die Brechung und Neubildung von chemischen Bindungen. Zurück bleiben zwei neutrale Wassermoleküle und ein entladenes Wasserstoffatom auf der Platinoberfläche. Das vormals HB genannte Wasserstoffatom ist nun an das O2 Atom gebunden und bildet (zusammen mit dem verbliebenen H2) ein normales Wassermolekül.



Die O2-HB Bindung ist jedoch stark gestreckt, genauso wie die Pt-HM Bindung. Der Ladungsfluss vom Zundelkomplex zur Oberfläche wurde also durch das neu gewählte O2 Atom mediiert. Innerhalb von zwei Zeitschritten ist die Ladung "über das O2" (und dessen Wasserstoffatome) in die Oberfläche, bzw. in die Pt-HM Bindung, abgeflossen. Die artifizielle Unstetigkeit der Korrelationsfunktion hat also durchaus eine physikalische Bedeutung. Sie ist Ausdruck der Limitierung des Algorithmus, zwei simultane chemische Reaktionen wiederzugeben und ist zudem bedingt durch die hohe scheinbare Triebkraft, die nötig ist um diese beiden stark ausgelenkten (und somit energetisch ungünstigen) Bindungen zu erzeugen.

6.4.4. Entladungszentren

Die spontanen Diskontinuitäten in der Korrelationsfunktion geben Anlass zu der Vermutung, dass O2 mediierte Entladungen relativ häufig auftretende Ereignisse sind. Eine semiquantitative Einschätzung ist Ziel dieses Unterkapitels.

Zu diesem Zweck ist in Abb. 6.41 die kumulierte Koordinationszahl von HM bezüglich O1 und O2, zum Entladezeitpunkt, in Abhängigkeit des HM-O-Abstandes dargestellt. Bei geringer Oberflächenladungsdichte zeigt sich, dass sich HM ausschließlich in unmittelbarer Nähe zu O1 befindet.

Hohe Oberflächenladungsdichten führen dagegen zu einer Aufspaltung der Koordination. Das HM Atom ist mit nahezu gleicher Wahrscheinlichkeit in der Nähe des O2 wie des O1. Da es sich hier um den Entladezeitpunkt handelt, bedeutet dies, ca. 50% aller Entladungen folgen dem im letzten Unterkapitel skizzierten Schema, wonach O2 als Mediator für

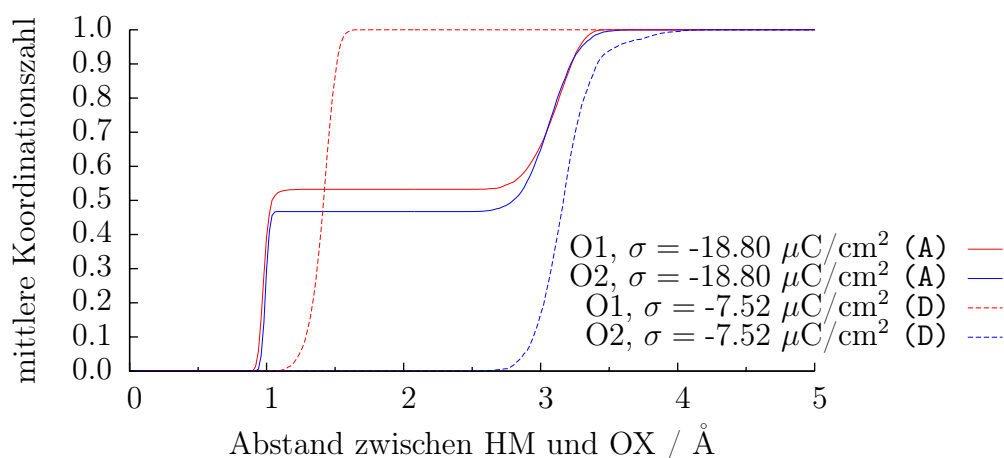


Abb. 6.41.: Mittlere Koordinationszahl zwischen HM und den Sauerstoffatomen des Reaktionsclusters zum Entladezeitpunkt. Betrachtet sind Systeme mit 256 Wassermolekülen.

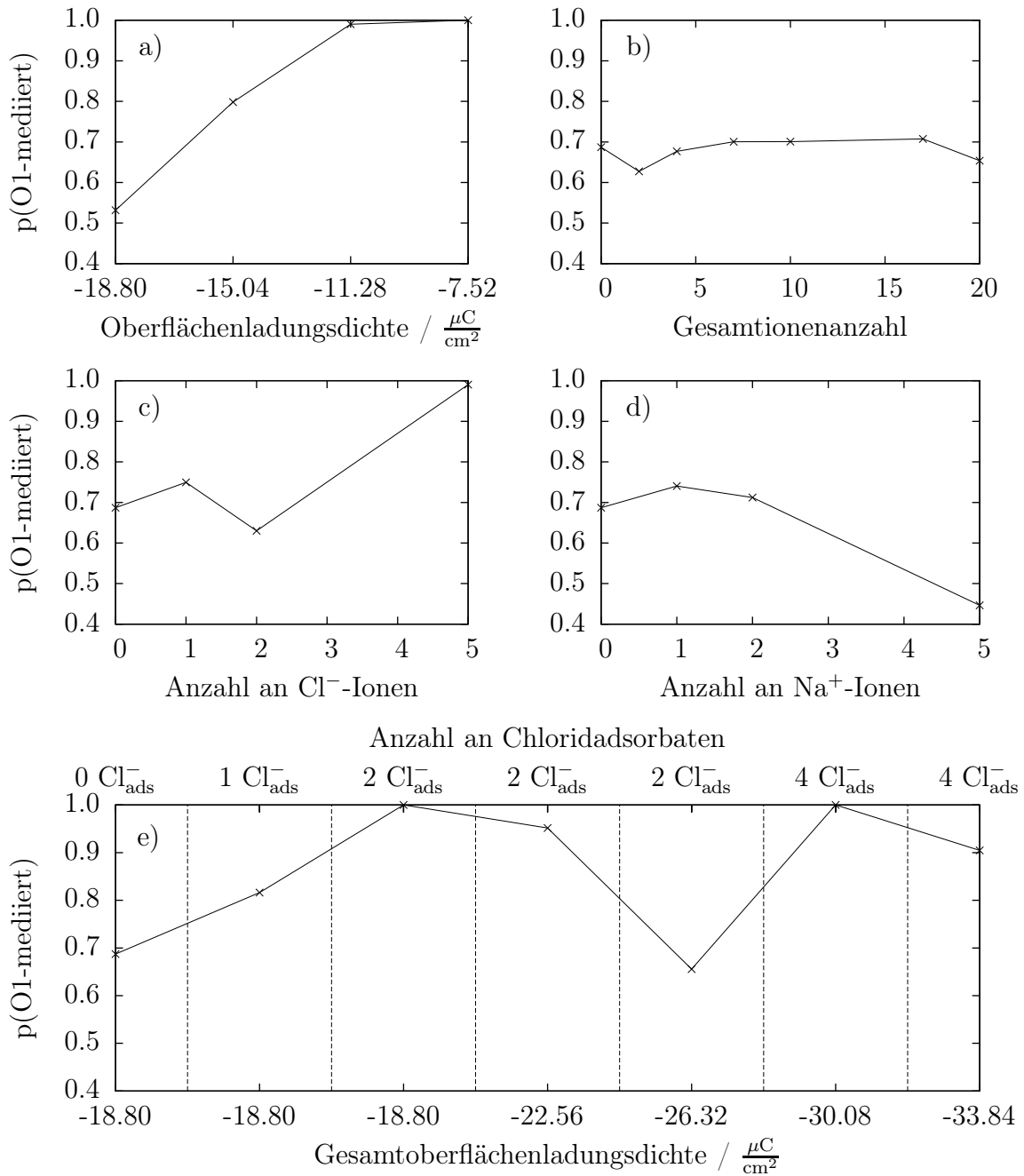


Abb. 6.42.: Relative Häufigkeit einer O1-medierten Entladung. Das Komplement bildet die relative Häufigkeit einer O2-medierten Entladung für a) reines Wasser (A-D), b) stöchiometrische sowie nichtstöchiometrische Elektrolyte (E-K), c-d) Einzelionensysteme (L-Q) und e) Systeme mit adsorbierten Anionen (E,R-W).

den Ladungstransport fungiert.

Im Allgemeinen zeigt sich für viele Systeme, dass die Entladung zu einem hohen Anteil durch das O2 Atom mediert ist. Abb. 6.42 zeigt die relative Häufigkeit $p(\text{O1-mediated})$, mit der O1-medierte Entladungen stattfinden.

Das Komplement $1 - p(\text{O1-mediated})$ ist somit die relative Anzahl der O2-medierten

Entladungsreaktionen. Man erhält eine gute Korrelation zwischen der Häufigkeit an O₂-mediierten Entladungsreaktionen und der scheinbaren Triebkraft. Wann immer diese hoch ist, finden Entladungen in 30-50% der Fälle über das O₂ statt. Gelöste Kationen und Anionen führen zu einer Zunahme der O₂-mediierten Entladungen, während bei stöchiometrischen und nichtstöchiometrischen Elektrolyten die selben O₁/O₂-Verhältnisse erreicht werden wie für reines Wasser.

Es konnte also gezeigt werden, dass die Entladungsreaktion relativ häufig bei ungünstigen Konfigurationen des Reaktionsclusters stattfindet. Zudem ist diese Eigenschaft nicht an extrem große scheinbare Triebkräfte gekoppelt, so wie die Diskontinuitäten im letzten Unterkapitel, sondern trägt bei fast allen betrachteten Systemen einen nicht vernachlässigbaren Anteil bei.

6.4.5. Zusammenfassung

Die zeitabhängige Autokorrelation der am Protonencluster partizipierenden Teilchen vermittelt deutliche Unterschiede im Entladungsverhalten der unterschiedlichen untersuchten Systeme.

Es lassen sich mindestens zwei verschiedene Zeitskalen für die Dynamik des Protonenclusters unterscheiden. Eine langfristige Dynamik auf der Pikosekundenskala und eine kurzfristige Dynamik auf der Skala von 10 Femtosekunden.

Auf der Pikosekundenskala vollzieht sich für Systeme mit hoher scheinbarer Triebkraft der Übergang vom Bulkverhalten zum oberflächennahem Verhalten, jedoch auch Systeme mit geringer scheinbarer Triebkraft zeigen deutliche Dynamikänderungen auf dieser Zeitskala. Hohe scheinbare Triebkraft führt zu einer schnelleren Dynamik des Protonenclusters vor der Entladung und die Orientierung des Entladekandidaten ist steifer zur Oberfläche ausgerichtet als bei niedrigen scheinbaren Triebkräften. Dies deutet eine stärkere Ausrichtung des Clusters und schnellere Annäherung an die Oberfläche an. Für die meisten Systeme ist zudem beobachtet worden, dass die Grotthuss-Dynamik zunimmt, je näher die Referenzzeit dem Entladezeitpunkt kommt. Einzige Ausnahme stellen Systeme mit geringen scheinbaren Triebkräften dar. Hier wird die Identität des O₁ Atoms und des HM Atoms vor der Entladung für einen Zeitraum von bis zu 100 fs festgehalten, bevor die Entladungsreaktion stattfindet. Dies deutet auf eine andauernde kontinuierliche Strukturänderung des Reaktionsclusters hin, die lange Zeit nicht an Grotthuss Sprüngen teilnimmt. Ladungsdefekte führen zu Autokorrelationen vergleichbar mit mittleren bis geringen scheinbaren Triebkräften.

Auf der Femtosekundenskala beobachtet man für hohe Triebkraft, dass die Grotthuss-Mobilität auf einer Zeitskala von 10 fs vor der Entladung erst abnimmt, um in den letzten

Femtosekunden beträchtlich anzusteigen. Intermediäre scheinbare Triebkräfte zeigen keine anfängliche Abnahme der Mobilität und können dadurch als Ausdruck eines dritten Entladungsmechanismus abgegrenzt werden. Nichtstöchiometrische Systeme und solche mit ausschließlich Kationen in Lösung, zeigen als Besonderheit eine deutliche größere Dynamik des O2 Atoms als sie bei anderen Systemen beobachtet wurde. Da gleichzeitig keine erhöhte O1 Rate vorliegt, deutet dies darauf hin, dass die lokale Struktur in der ersten Wasserschicht die Wahl eines für den Grotthuss Sprung geeigneten Partners schwer macht. Die Wahl des O2 wird öfter "revidiert" als in anderen Systemen.

Die Diskontinuität in einigen Systemen deutet darauf hin, dass ein beträchtlicher Teil der Entladungen über das O2 mediiert wird. Ungeklärt bleibt in diesem Unterkapitel, ob die Diskontinuität die Entladung aktiv fördert oder ein inaktiver Nebeneffekt der Desolvatation des Reaktionsclusters ist. In einem Reaktionsmodell wurden zwei mögliche Reaktionswege identifiziert, welche die Diskontinuität erklären. Entweder wird unmittelbar vor der Entladung ein neuer O2 Partner gefunden, durch welchen die große Entfernung aus der zweiten Wasserschicht überbrückt werden kann oder der Partner wird neu gewählt weil die Bindung zum vorherigen sich stark abgeschwächt hat. Im letzteren Fall wäre die Diskontinuität nur eine Koinzidenz und hätte keine unmittelbare Bedeutung für die Entladungsreaktion. Die Diskontinuität ist dabei selbst nur ein Artefakt der Limitierung des verwendeten Modells und kann damit nur als ein Indiz für eine ungewöhnliche Dynamik angesehen werden.

Dass O2 mediierte Entladungen keine Seltenheit sind, wird durch die Untersuchung der RDF zwischen HM und O1 bzw. O2 zum Entladezeitpunkt gestützt. Demnach weisen hohe scheinbare Triebkräfte in 30-50% der Fälle eine O2 mediierte Entladung auf, während geringe scheinbare Triebkräfte ausschließlich über O1 entladen. Der Übergang von O2 zu O1 mediierten Entladungen ist monoton in Bezug auf die Triebkraft.

Die O2 mediierten Entladungen sind Ausdruck zweier simultan ablaufenden chemischer Reaktionen. Erstens wird das HB an das O2 gebunden und verliert demzufolge seine Bindung zum O1 und zweitens findet die Entladungsreaktion des HM Atoms und damit seine Bindung an die Platinoberfläche statt.

6.5. Geometrische Untersuchungen der Reaktionsmechanismen

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Struktur und Ausrichtung des Reaktionsclusters im Referenzbild der Entladungsreaktion. Anhand dieser Betrachtung werden verschiedene Reaktionsmechanismen identifiziert und gegeneinander abgegrenzt werden.

6.5.1. Protonendichteprofil zum Entladezeitpunkt

Nachdem die Ausrichtung des Reaktionsclusters vor dem Entladezeitpunkt wohlbekannt ist (vgl. Kap. 6.2), bleibt die Frage nach den typischen Entfernung des Komplexes zur Oberfläche zum Reaktionszeitpunkt. Die Reaktionscluster in Systemen mit schnellen Entladungsreaktionen sind in hohem Maße zur Oberfläche hin ausgerichtet. Es bleibt unklar,

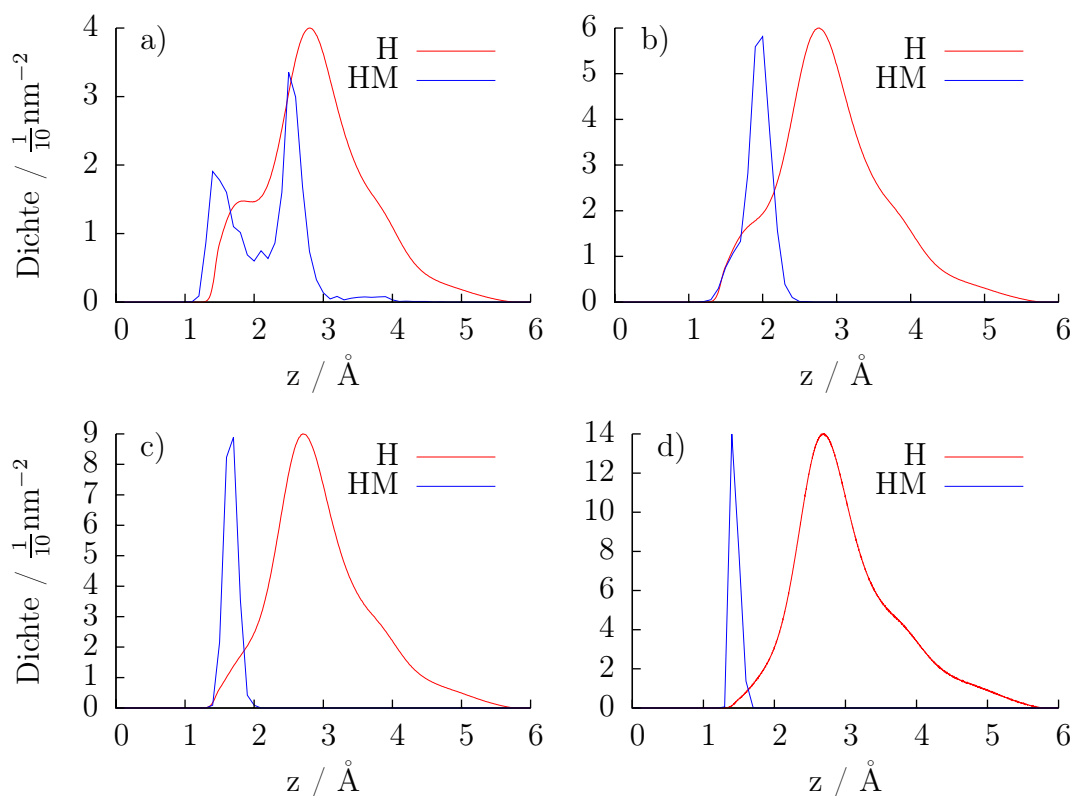


Abb. 6.43.: Flächendichteverteilung des HM Atoms zum Entladezeitpunkt T gegen die Entfernung von der Oberfläche für a) $\sigma = -18.80 \text{ mC/cm}^2$ (A), b) $\sigma = -15.04 \text{ mC/cm}^2$ (B), c) $\sigma = -11.28 \text{ mC/cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.54 \text{ mC/cm}^2$ (D). Als Referenz ist die Dichteverteilung des Wasserstoffs in der ersten Wasserschicht des jeweiligen Systems, mit einer angepassten Skala, hinzugefügt. Die Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

ob diese Ausrichtung die Distanz zur Oberfläche überbrückt und damit als eine mediierende "Reaktionsbrücke" dient oder die hohe scheinbare Triebkraft zu einer größeren typischen Distanz des Entladekandidaten (HM) zur Oberfläche führt. Die Oberflächendichte des Entladekandidaten ist für diesen Zweck in Abb. 6.43 veranschaulicht. Zur besseren Einordnung ist zudem die Wasserstoffverteilung in der Kontaktschicht der entsprechenden Systeme hinzugefügt. So lässt sich leicht feststellen aus welchem Bereich der ersten Wasserschicht die Entladung erfolgt. Bei geringen Oberflächenladungsdichten finden Entladungsreaktionen ausschließlich dann statt, wenn der Entladekandidat eine H-down Konfiguration eingenommen hat. Dies gibt einen ersten Hinweis auf die notwendigen Bedingungen, die erfüllt werden müssen, um eine Entladung energetisch günstig zu machen. Bei hohen Oberflächenladungsdichten hingegen existiert ein zweiter Peak, welcher in etwa auf der Höhe der koplanar ausgerichteten Wasserstoffatome liegt.

Vergleicht man das System mit 256 Wassermolekülen mit jenem mit 512, siehe Abb. 6.44, so zeigt sich ein Unterschied der Peakausprägung, welcher allein auf die unterschiedliche

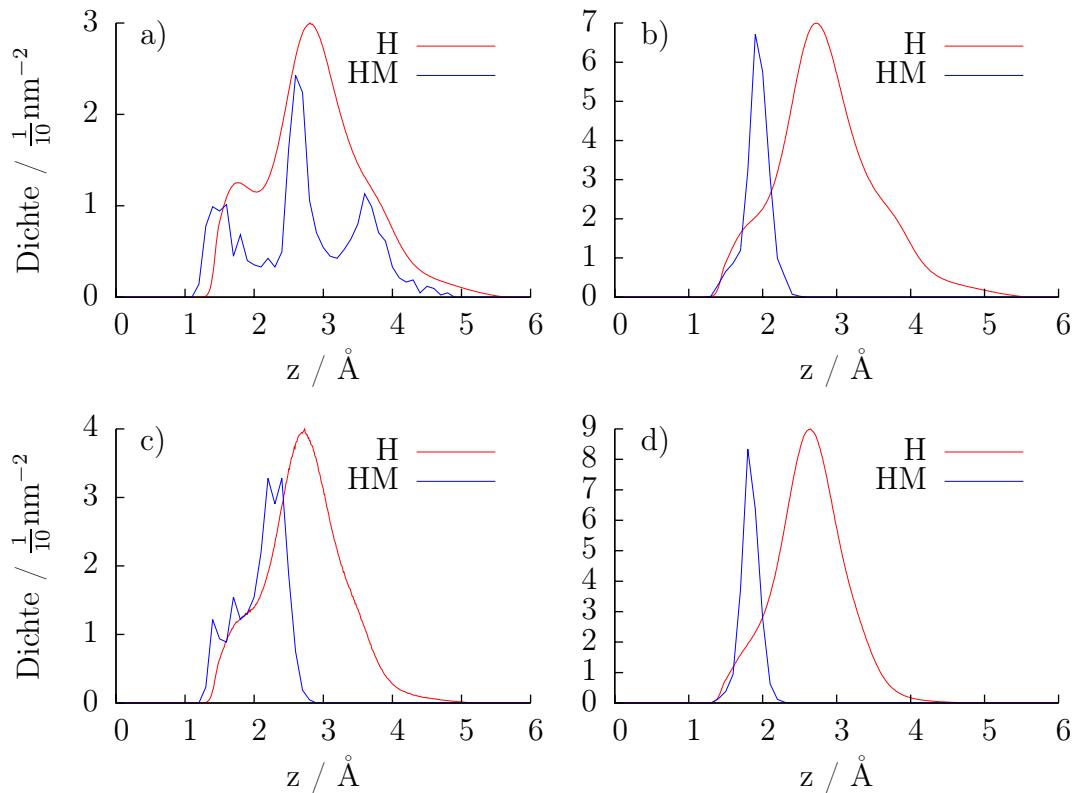


Abb. 6.44.: Flächendichteverteilung des HM Atoms zum Entladezeitpunkt T gegen die Entfernung von der Oberfläche für a) reines Wasser bei $\sigma = -18.80 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E), b) 1 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (R), c) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U) und d) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (W). Als Referenz ist die Dichteverteilung des Wasserstoffs in der ersten Wasserschicht des jeweiligen Systems, mit einer angepassten Skala, hinzugefügt. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle.

Wasseranzahl zurückführbar ist. Bei 512 Wassermolekülen ist ein deutlicher dritter Peak ausgebildet, der bei dem kleinen System nur in Ansätzen existiert. Der dritte Peak befindet sich in der oberflächenabgewandten Flanke der ersten Wasserschicht und ist somit in die Region zwischen den ersten beiden Schichten einzuordnen. Um Einflüsse der Systemgröße in der folgenden Analyse auszuschließen, müssen die Systeme mit 256 Wassermolekülen im Folgenden kritisch betrachtet werden.

Die Vermutung liegt nahe, dass die drei unterscheidbaren Peaks Ausdruck unterschiedlicher Reaktionsmechanismen sind. Auflösung der beiden oberflächenfernsten Peaks. Die Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte führt hingegen nicht zur Formung weiterer klarer Peaks. Die zuvor beobachtete Zunahme der Reaktionsraten ist offenbar nicht durch einen veränderten Mechanismus hervorgerufen.

In Abb. 6.45 sind Dichteprofile der Elektrolytsysteme gezeigt. Wie erwartet sind stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elektrolyte nicht für eine (A)nderung des Mechanismus verantwortlich. Einzig die Einzelionenlösungen mit Anionen bewirken eine graduelle

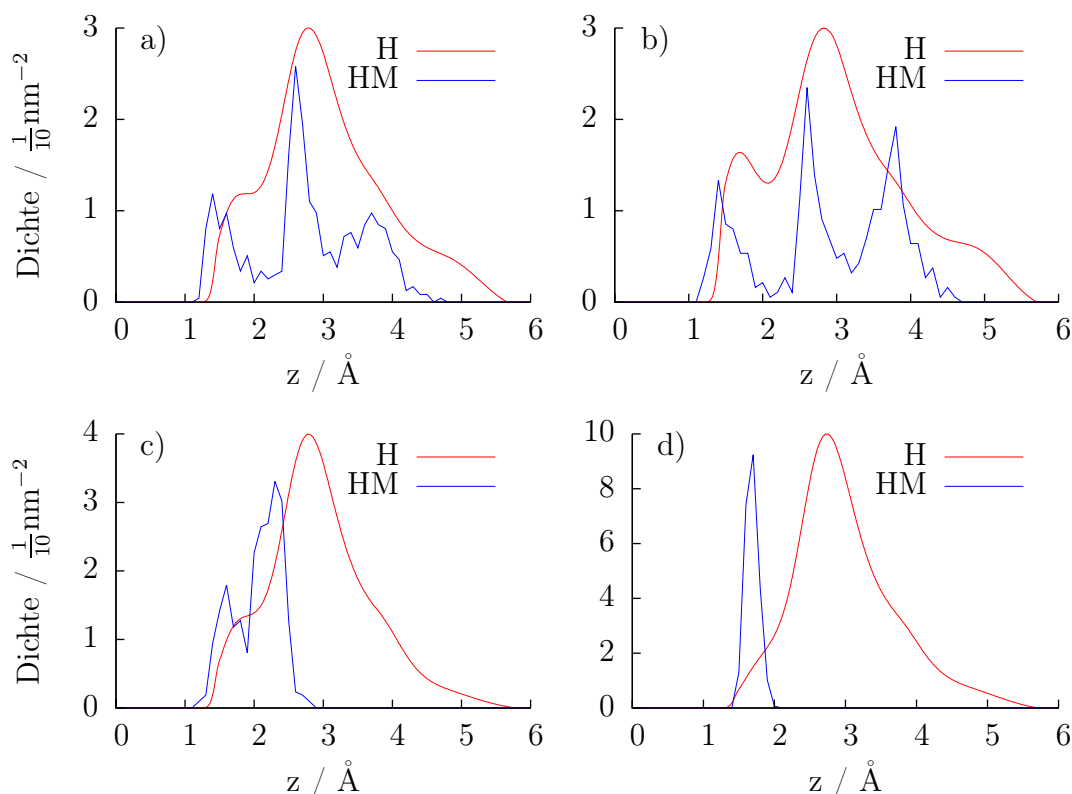


Abb. 6.45.: Flächendichteverteilung des HM Atoms zum Entladezeitpunkt T gegen die Entfernung von der Oberfläche für a) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H), b) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J), c) 2 Cl^- (P) und d) 5 Cl^- (Q). Als Referenz ist die Dichteverteilung des Wasserstoffs in der ersten Wasserschicht des jeweiligen Systems, mit einer angepassten Skala, hinzugefügt. Die Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Verlagerung der typischen Entladungsdistanzen zu kürzeren Abständen, was gut mit der scheinbaren Triebkraft korreliert.

6.5.2. Laterale Entladungsverteilung auf der Oberfläche

Nachdem die Entfernungverteilung des Entladekandidaten zum Entladezeitpunkt bekannt ist, kann die Frage nach der lateralen Entladeposition gestellt werden. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Entladekandidaten (HM) zum Entladezeitpunkt ist in Abb. 6.46 gegeben. Bei niedrigen Oberflächenladungsdichten zeigt sich, dass ausschließlich die atop Position realisiert wird. Dies ist konsistent mit dem bisherigen Ergebnis, dass in diesen Fällen Entladungen ausschließlich aus der H-down Konfiguration stattfinden.

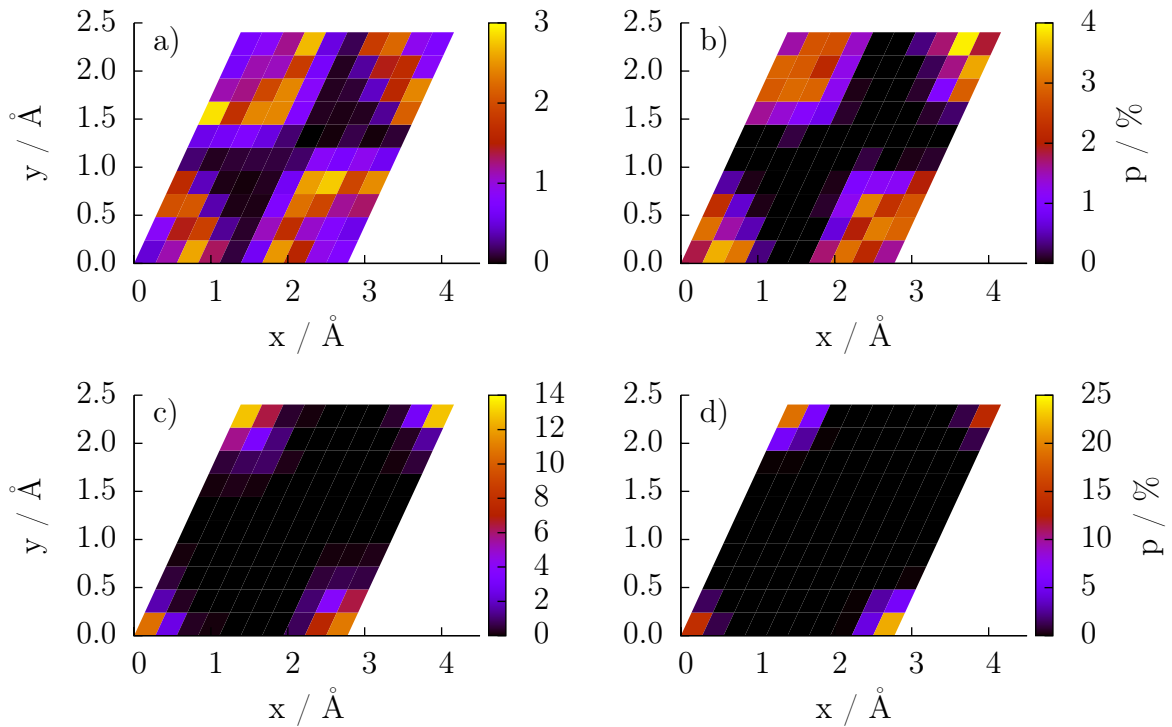


Abb. 6.46.: Laterale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Entladekandidaten in der xy-Ebene für reines Wasser bei a) $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (A), b) $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B), c) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die Koordinaten der xy-Ebene sind auf die Elementarzelle der zugrunde liegenden Platinoberfläche projiziert. Die betrachteten Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle.

Mit zunehmender Oberflächenladungsdichte wird die Verteilung zunehmend breiter. Bei der höchsten Oberflächenladungsdichte beobachtet man eine näherungsweise hexagonale Struktur, wie sie für die parallel zur Oberfläche liegenden Wasserstoffatome der ersten Wasserschicht beobachtet wurde.

Dies zeigt, dass Entladungen aus den stabilsten Wasserstrukturen heraus stattfinden. Im

Gegensatz zu den langsamen Systemen wird also die instantane Struktur der Wassermoleküle praktisch beibehalten. Die Entladung bedarf keiner geometrischen Veränderungen. Aufgrund mangelnder Statistik für dieses singuläre Ereignis wird darauf verzichtet weitere Unterschiede zwischen den System aufzuzeigen, da diese nicht immer klare Schlussfolgerungen erlauben.

6.5.3. Orientierung des Reaktionsclusters zum Entladezeitpunkt

Aus den beiden vorhergegangenen Kapiteln ist die normale, sowie die laterale Verteilung des Entladekandidaten bekannt. Durch seine geringe Masse ist keine Information über die Orientierung des Reaktionsclusters relativ zur Oberfläche zugänglich. Dazu sind die trägen Sauerstoffatome O1 und O2 besser geeignet.

In diesem Unterkapitel wird die Ausrichtung des Vektors, der von O1 zu O2 zeigt, $\overrightarrow{O1O2}$ genannt, untersucht. Dazu wird der Winkel α eingeführt.

$$\cos \alpha = \frac{\overrightarrow{O1O2} \cdot \vec{e}_z}{|\overrightarrow{O1O2}|} \quad (6.5.14)$$

\vec{e}_z ist der Einheitsvektor normal zur Oberfläche. α ist somit der Winkel den der Vektor $\overrightarrow{O1O2}$ und die Oberflächennormale einschließen.

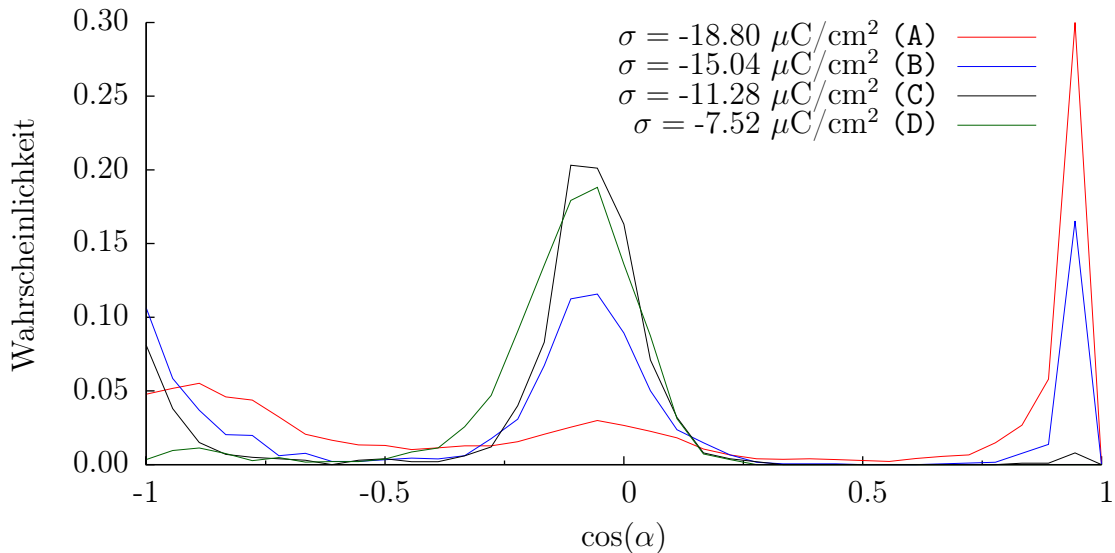


Abb. 6.47.: Winkelverteilungen des Reaktionsclusters verschiedener Oberflächenladungsdichten zum Entladezeitpunkt. Als Maß dient die Winkelverteilung des Vektors, welcher O1 mit O2 verbindet und der Oberflächennormale. Die betrachteten Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle. Bei $\cos(\alpha) = 1$ ist der Vektor zur Oberfläche hin-, bei $\cos(\alpha) = -1$ von der Oberfläche weggerichtet.

In Abb. 6.47 zeigt sich, dass der Reaktionscluster sich bei hoher Oberflächenladungsdichte präferiert normal zu der Oberfläche ausrichtet. Dies deutet auf einen besonders schnellen Transport zur Oberfläche hin und ist konform mit den schnellen Entladungsreaktionen dieser Systeme. Mit abnehmender Oberflächenladungsdichte verlagert sich das Maximum von der senkrechten zu der koplanaren Orientierung relativ zur Oberfläche. Allen Systemen gemein ist, dass die Wahrscheinlichkeit für intermediäre Orientierungen gering ausfällt. Die koplanare Ausrichtung deckt sich mit der Beobachtung der langen Verweildauer in der ersten Wasserschicht bei geringer Triebkraft.

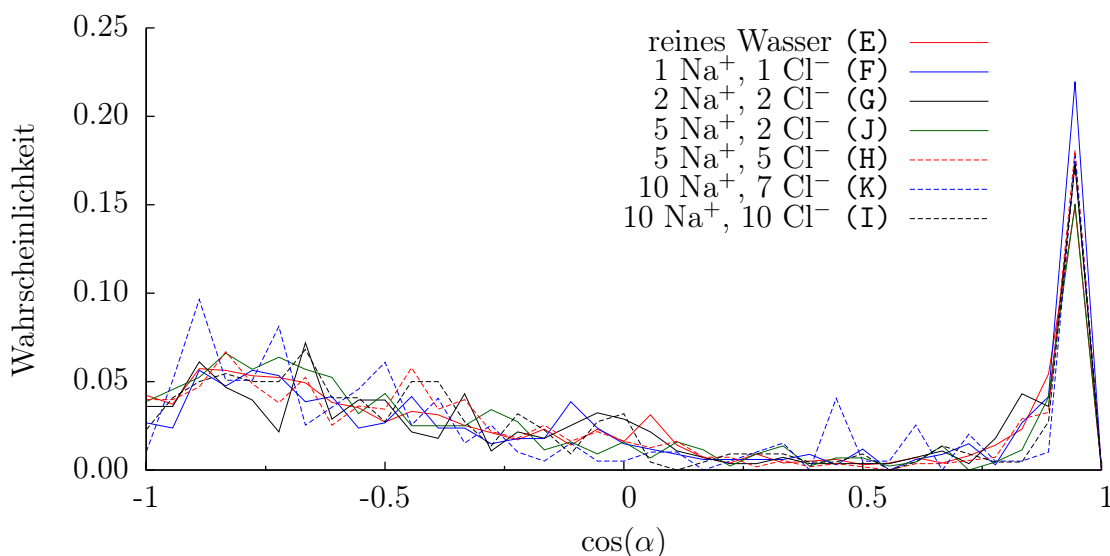


Abb. 6.48.: Winkelverteilungen des Reaktionsclusters für verschiedene Elektrolytkonzentrationen zum Entladezeitpunkt. Als Maß dient die Winkelverteilung des Vektors, welcher O1 mit O2 verbindet und der Oberflächennormale. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wasser Moleküle und einer Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Bei $\cos(\alpha) = 1$ ist der Vektor zur Oberfläche hin-, bei $\cos(\alpha) = -1$ von der Oberfläche weggerichtet.

Die Anwesenheit von Elektrolyten hingegen hat keinen Einfluss auf die Orientierung des Reaktionsclusters (vgl. Abb. 6.48). Die Verteilungen weichen qualitativ nicht von denen mit reinem Wasser ab.

Gelöste Cl^- Ionen in Systemen ohne Gegenionen hingegen führen zu einer deutlichen Verteilungsänderung, wie in Abb. 6.49 gezeigt. Ähnlich wie durch die Verringerung der Oberflächenladungsdichte wechselt die Verteilung von bevorzugt oberflächennormaler zu koplanarer Geometrie. Die Verteilungsfunktionen sind somit nicht unmittelbar abhängig von der Oberflächenladungsdichte, sondern vielmehr von der scheinbaren Triebkraft. Anzumerken ist an dieser Verteilung noch, dass im Gegensatz zur Verteilung bei geringer Oberflächenladungsdichte, die Wahrscheinlichkeit für intermediäre Winkel stark abnimmt. Die beiden Maxima sind also noch schärfer als zuvor, was auf eine verringerte Übergangs-

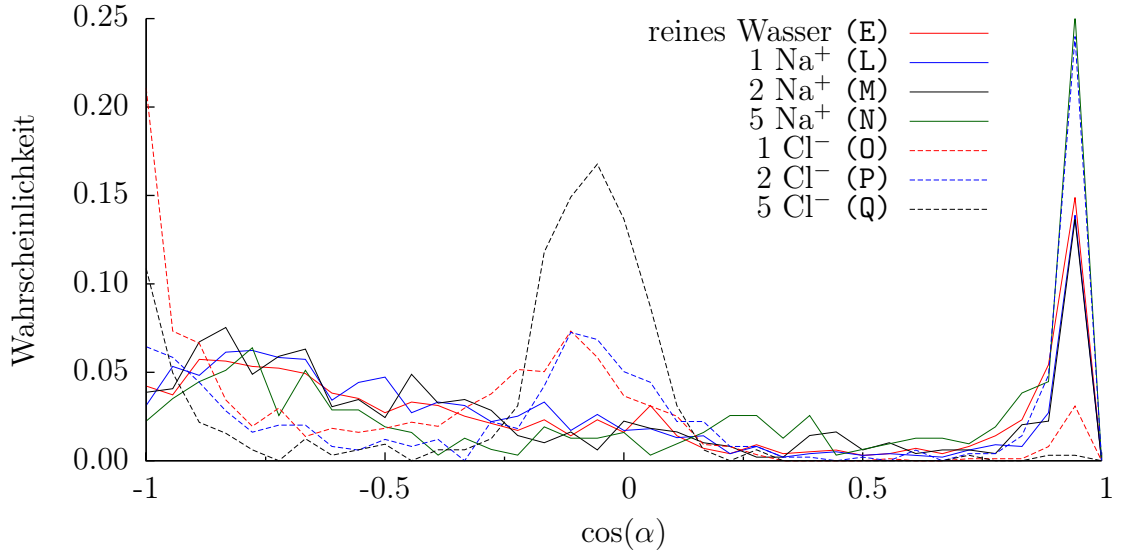


Abb. 6.49.: Winkelverteilungen des Reaktionsclusters verschiedener Einzelionenelektrolytkonzentrationen zum Entladezeitpunkt. Als Maß dient die Winkelverteilung des Vektors, welcher O1 mit O2 verbindet und der Oberflächennormale. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und einer Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Bei $\cos(\alpha) = 1$ ist der Vektor zur Oberfläche hin-, bei $\cos(\alpha) = -1$ von der Oberfläche weggerichtet.

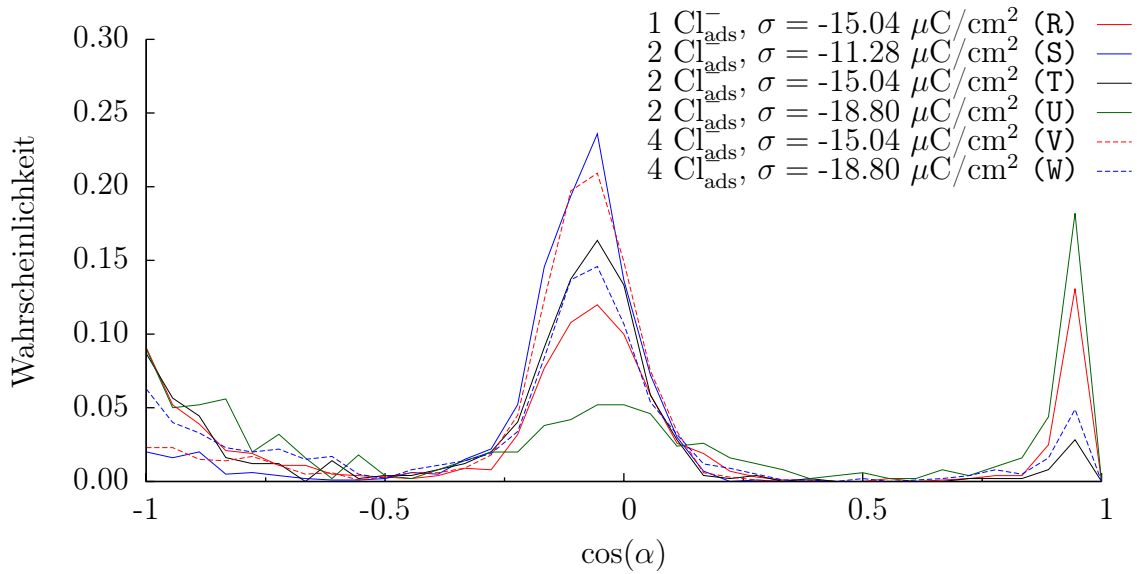


Abb. 6.50.: Winkelverteilungen des Reaktionsclusters verschiedener Zusammensetzungen der Oberflächenladung zum Entladezeitpunkt. Als Maß dient die Winkelverteilung des Vektors, welcher O1 mit O2 verbindet und der Oberflächennormale. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle. Bei $\cos(\alpha) = 1$ ist der Vektor zur Oberfläche hin-, bei $\cos(\alpha) = -1$ von der Oberfläche weggerichtet.

wahrscheinlichkeit von einer Orientierung in die Andere hinweist. Oberflächennahe Überschusskationen haben ebenso wie stöchiometrische Elektrolyte keinerlei Auswirkung auf die Verteilung.

Dies ist überraschend, wenn man bedenkt, dass die Kationen Protonen in ihrer Umgebung abstoßen und damit normale Orientierungen in ihrer Umgebung stören sollten. Diese Beobachtung legt nahe, dass Protonen bei der Annäherung an die Oberfläche bereits frühzeitig eine relativ große Distanz zu adsorbierten Kationen wahren. Das wäre auch eine plausible Erklärung dafür, warum Kationen im Gegensatz zu Anionen keinen nennenswerten Einfluss auf den Entladungsmechanismus haben.

Den Einfluss von Oberflächenladungsdefekten auf die Verteilung sieht man in Abb. 6.50. Diese Ergebnisse bestärken die geäußerte Vermutung, dass die Winkelverteilung vor allem abhängig von der scheinbaren Triebkraft ist. Systeme mit verlangsamtem Entladungsmechanismus, zeigen auch eine erhöhte Präferenz zu koplanaren Orientierungen, während eine Erhöhung der homogenen Oberflächenladungsdichte immer den gegenteiligen Effekt hat und die Ausrichtung senkrechter wird. Auch hier fällt auf, dass die Verteilungen deutlich schärfer sind.

6.5.4. O2 Diskontinuität

Es konnte gezeigt werden, dass Systeme mit hoher scheinbarer Triebkraft und insbesondere Systeme mit Überschusskationen einen abrupten Abfall der HB und O2 Autokorrelation vor der Entladung besitzen. In Folgenden soll geklärt werden, ob es sich um den in Kap. 6.4.3 diskutierten Fall 3 oder 4 handelt. Fall 3 bedeutet, dass das O2 Atom die Distanz zur Oberfläche durch einen spontanen Sprung zu überbrücken sucht während in Fall 4 als Folge einer Schwächung der zundelinternen Wasserstoffbrücke ein für die Entladung ungeeigneter zufälliger Partner gewählt wird, der an der Entladung nicht partizipiert.

Die Diskontinuität in den letzten Zeitschritten vor der Entladung legt nahe, die Positionen der O2 Atome vor und nach dem Sprung zu vergleichen. Zu diesem Zweck wird in einem Streudiagramm die Entfernung zur Oberfläche zum Entladezeitpunkt, $z(t=T; X)$, aufgetragen gegen die Entfernung zum Zeitpunkt 0.75 fs (3 Zeitschritte) vor der Entladung, $z(t=T-0.75\text{fs}; X)$. X bezeichnet das betrachtete Teilchen.

In Abb. 6.51 wurden HM und O2 ausgewählt. Für beide Atome erkennt man eine deutlich erkennbare Gerade mit Steigung eins.

Diese kommt durch die Teilchen zustande, die ihre Identität im untersuchten Intervall nicht verändert haben. Die Entfernung zur Oberfläche konnte sich hier nicht verändern, da der Zeitraum dafür zu klein ist. Im Umkehrschluss sind alle nicht diagonalen Punkte repräsentativ für O2 bzw. HM "Sprünge".

O2 Atome mit geringem Abstand zur Oberfläche vergrößern ihre Distanz zur Oberfläche signifikant durch den stattfindenden Sprung. Der umgekehrte Effekt hingegen, also dass weit entfernte Teilchen in die Nähe der Oberfläche springen, ist nur selten der Fall. Die gleiche Beobachtung macht man für den Entladekandidaten, HM. Unklar ist hier noch, ob der neue Entladekandidat an das neue O2 Atom gebunden ist oder ob es zum O1 gewechselt hat. Abb. 6.52 gibt darüber Aufschluss. Hier ist anstelle von O2, das O1 Atom betrachtet. Die Entfernung zur Oberfläche ist nun aber als Funktion der Entfernung des O2 Atoms dargestellt. Die Verteilung der O1 relativ zu den O2 Atomen zeigt auf, dass sich O1 bei geringeren Entfernungen aufhält, wenn O2 weit von der Oberfläche entfernt ist. Der Reaktionscluster ist dabei stark in Normalrichtung gestreckt und überspannt eine große Distanz. Bei geringen O2 Abständen, also innerhalb des ersten Wasserpeaks, hält sich das O1 Atom entweder in gleicher Distanz oder deutlich weiter entfernt auf. Hier existieren also koplanare, wie oberflächennormale Konfigurationen.

Nur HM Atome mit z-Werten kleiner als ca. 2.5 \AA sind klar den O2 Atomen zuzuordnen. Sie sind zum Entladezeitpunkt an diese gebunden und die Entladung ist somit O2-mediert. Im Bereich der Winkelhalbierenden auf Höhe des ersten Wasserpeaks koexistieren O1- und O2-medierte Entladungen. Die restlichen Bereiche der Verteilung sind klar dem O1 Atom zuzuschreiben.

Für Elektrolyte ergibt sich ein ähnliches Bild (vgl. Abb. 6.53). Hier sind alle drei zuvor betrachteten Teilchen in eine Abbildung zusammengeführt worden. Auch für die Elektrolyte ist die Region zu erkennen, in der O2 Atome aus einer geringen Distanz in eine größere springt. In diesen Fällen ist offensichtlich, dass sich O1 nach dem Sprung näher

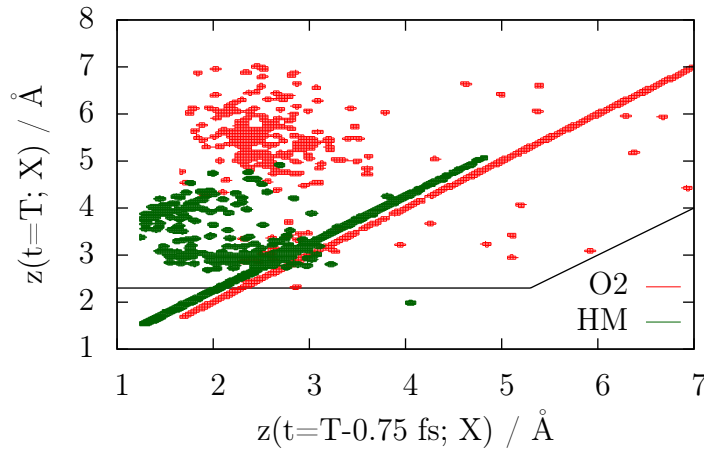


Abb. 6.51.: Verteilung des O2 und HM Atoms. Die Entfernung zur Oberfläche zum Entladezeitpunkt ist aufgetragen gegen jene 3 Zeitschritte vor der Entladung. Betrachtet ist das System mit 512 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E). Die Wahl von X ist der Legende zu entnehmen. Alle Ordinatenwerte für das HM Atom sind um 0.25 \AA nach oben verschoben um beide Punktwolken gut voneinander unterscheidbar zu machen.

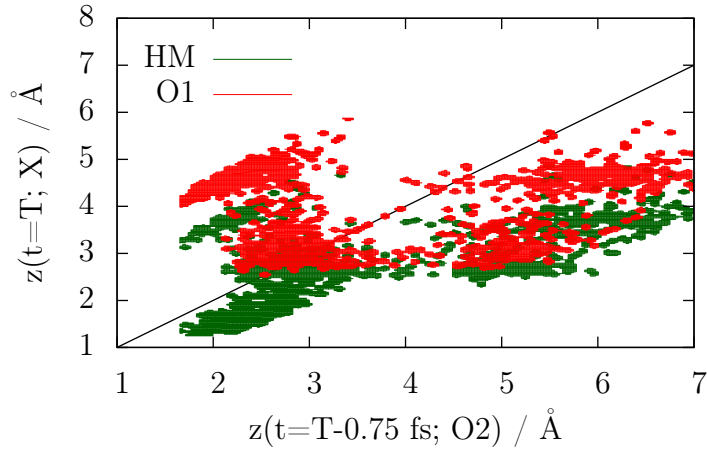


Abb. 6.52.: Verteilung des O1 und HM Atoms zum Entladezeitpunkt gegen die Distanz zwischen Oberfläche und O2 drei Zeitschritte vor der Entladung. Gezeigt ist das System mit 512 Wassermolekülen und $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E). Die eingezeichnete Gerade veranschaulicht die Positionen des O2, wenn es keinen Sprung gegeben hat.

an der Oberfläche befindet und damit auch den Entladekandidaten stellt. Im Unterschied zum reinen Wasser erkennt man bei großen O2 Abständen jedoch auch eine Anzahl von Sprüngen die zu verringerten Distanzen führen.

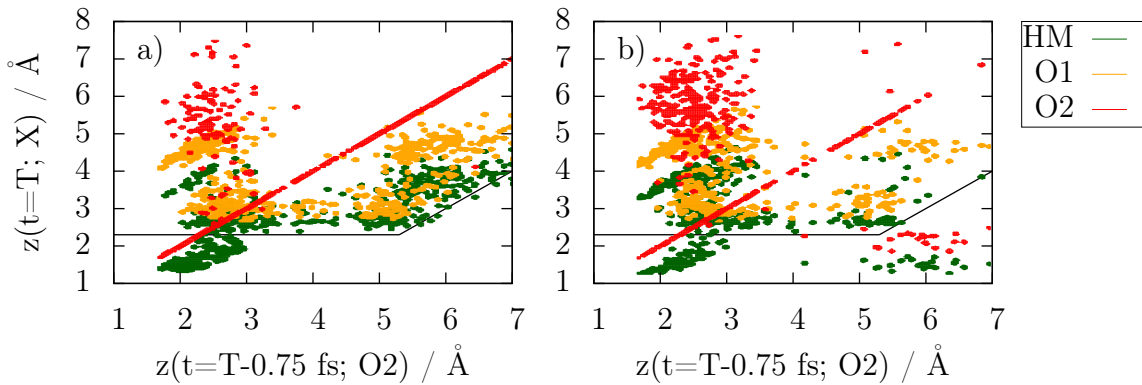


Abb. 6.53.: Verteilung des O1, O2 und HM Atoms zum Entladezeitpunkt gegen die Distanz zwischen Oberfläche und O2 drei Zeitschritte vor der Entladung für a) 5 Na^+ , 5 Cl^- (H) und b) 5 Na^+ , 2 Cl^- (J). Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Unterhalb der eingezeichneten Linie entlädt das HM klar über das O2 Atom.

Das nichtstöchiometrische System zeichnet sich dadurch aus, dass fast ausschließlich kleine O2 Distanzen zu großen werden und dass bei großen O2 Distanzen nur wenig Entladungen über das O1 mediiert werden. Rechts unterhalb der Linien in der Verteilung finden einige O2 mediierte Entladungen statt, welche bei stöchiometrischen Systemen nicht vorkommen. Die damit verbundenen O2 Sprünge decken Distanzen von ca. 5 Å ab und sind damit bei weitem die größten Sprünge in Richtung der Oberfläche.

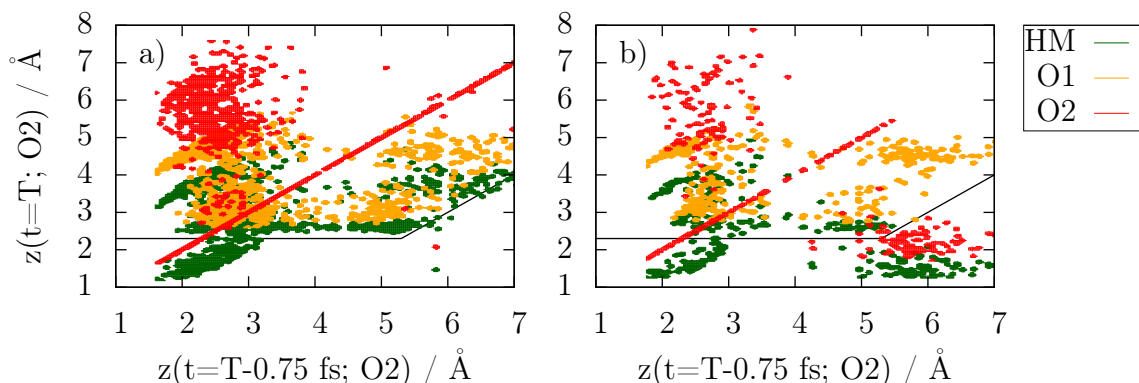


Abb. 6.54.: Verteilung des O1, O2 und HM Atoms gegen die Distanz zwischen Oberfläche und O2 für a) 1 Na⁺ (L) und b) 5 Na⁺ (N). Die Entfernung zur Oberfläche zum Entladezeitpunkt ist aufgetragen gegen jene drei Zeitschritte vor der Entladung. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Unterhalb der eingezeichneten Linie entlädt das HM klar über das O2 Atom.

Dieser Trend rührt eindeutig von der Zahl der Überschusskationen her, wie Abb. 6.54 anhand der Systeme mit einem und fünf Kationen belegt. Bei einem gelösten Kationen findet diese Art von Sprung nur ein einziges Mal statt, während bei 5 Kationen ein beträchtlicher Teil der weit entfernten O2 Atome diese Art von "Weitsprung" durchführt. Qualitative Vergleiche der anderen Bereiche zu ziehen ist hier schwierig, da die beiden gegenübergestellten Systeme eine deutlich unterschiedliche Anzahl von Ereignissen aufweisen. Daher erscheinen bei dem System mit einem Kation alle Bereiche links der Linien besonders stark populiert.

Es stellt sich heraus, dass hauptsächlich der Fall 4 realisiert wird. Die O2 Atome die kurz vor der Entladung einen Sprung durchführen, haben in den meisten Fällen erst den Entladekandidaten gestellt und nach dem Sprung an das O1 abgegeben. Nur bei hohem Kationenüberschuss zeigt sich auch Fall 3, nämlich dass ein neuer O2 Partner mit einer deutlich geringerer Entfernung gewählt wird und der Entladekandidat auf dieses neue O2 übergeht.

6.5.5. Entladungsmediator

Nachdem die Ursache der Korrelationsunstetigkeit geklärt ist, bleibt nur noch die Frage nach den typischen Konstellationen zum Entladezeitpunkt, die mit O1- bzw. O2-medierten Entladungsreaktionen verbunden sind. Abb. 6.55 zeigt die Verteilung von O_{HM} als Funktion der Entfernung des O1 Atoms zum Entladezeitpunkt. Das O_{HM} Atom ist definiert als das Sauerstoffatom, welches den Entladekandidaten stellt.

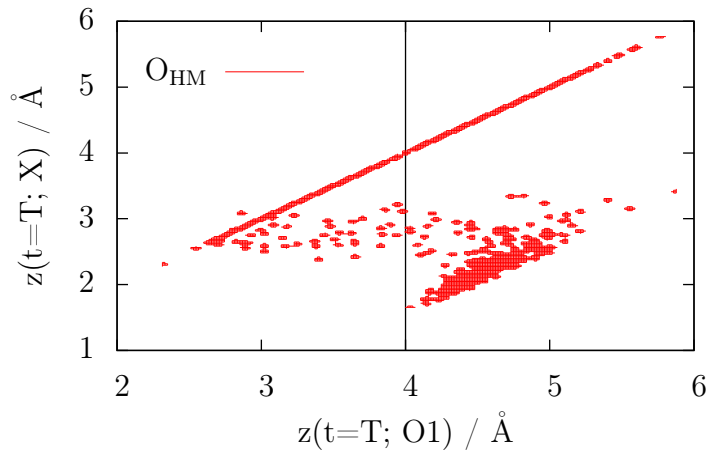


Abb. 6.55.: Verteilung des O_{HM} Atoms gegen die Distanz zwischen Oberfläche und O1. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E). Die eingezeichnete Linie grenzt den einzigen nebendiagonalen Häufungspunkt ab.

Die Punkte auf der Winkelhalbierenden sind Ausdruck der Fälle, in denen das O1 die Entladung mediert. Alle (roten) Punkte abseits der Geraden entsprechen Fällen in denen O2 der Mediator ist.

Für die O2-medierte Entladungen zeigt sich ein markanter Häufungspunkt. Seine geometrische Bedeutung ist, dass O2-medierte Entladungen fast ausschließlich dann vorkommen, wenn das O1 Atom weit entfernt ($\geq 4\text{\AA}$) von der Oberfläche ist. O1 ist somit gerade zwischen der ersten und zweiten Wasserschicht während O2 in der ersten Schicht ist. Der Reaktionscluster überbrückt somit die relativ große Distanz zur Oberfläche mittels der intramolekularen Wasserstoffbrücke.

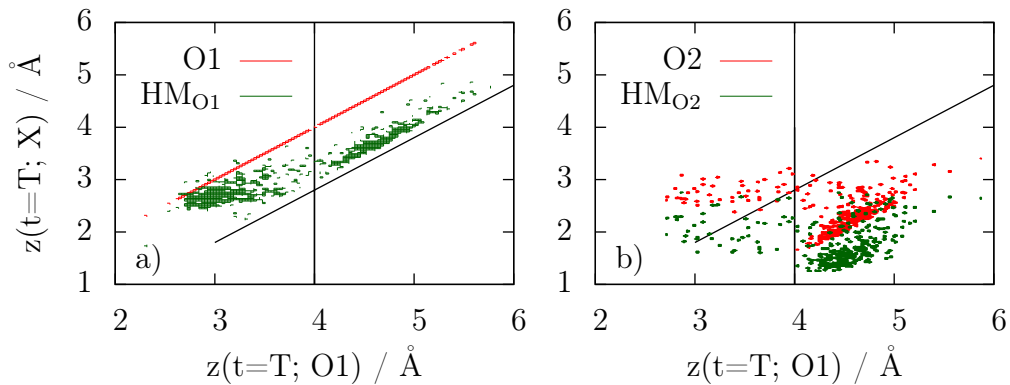


Abb. 6.56.: Verteilung des a) O1 und b) O2, sowie des jeweils zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1 für reines Wasser zum Entladezeitpunkt. Das betrachtete System beinhaltet 512 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (E). Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

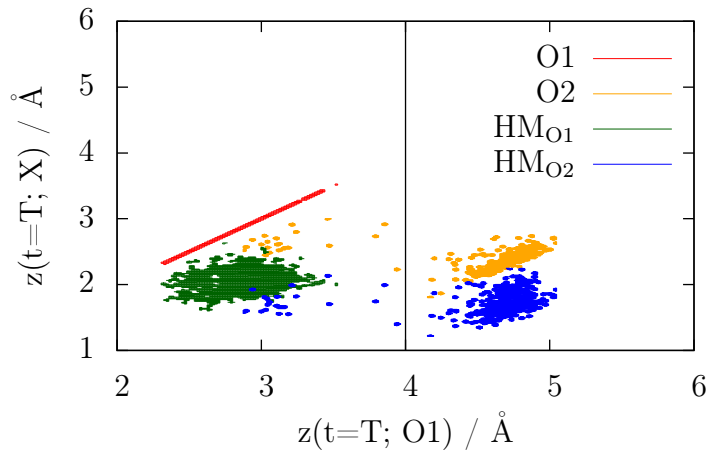


Abb. 6.57.: Verteilung des O1 und O2, sowie des zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1 für reines Wasser. Das betrachtete System beinhaltet 256 Wassermoleküle und hat eine Oberflächenladungsdichte von $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (B). Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

Bezieht man zusätzlich die Entladekandidaten HM mit ein, so erhält man Abb. 6.56. Hier sind die O1 und O2 Verteilungen und die zugehörigen HM jedoch getrennt dargestellt. Aus dieser Darstellung lassen sich vier Entladungsmechanismen abgrenzen, dies ist mit Hilfslinien veranschaulicht. Oberhalb der schwarzen schrägen Linie lassen sich zwei Mechanismen unterscheiden. Beide sind O1-mediert, da sich die gegenwärtigen HM unmittelbar unter den O1 befinden. Ihr Unterschied liegt in der Entladungsdistanz. In dem einen Fall entladen die Kandidaten aus der ersten, im zweiten Fall aus der zweiten Wasserschicht. HM minimiert die Distanz zur Oberfläche. Es kommen ausschließlich H-down Konfigura-

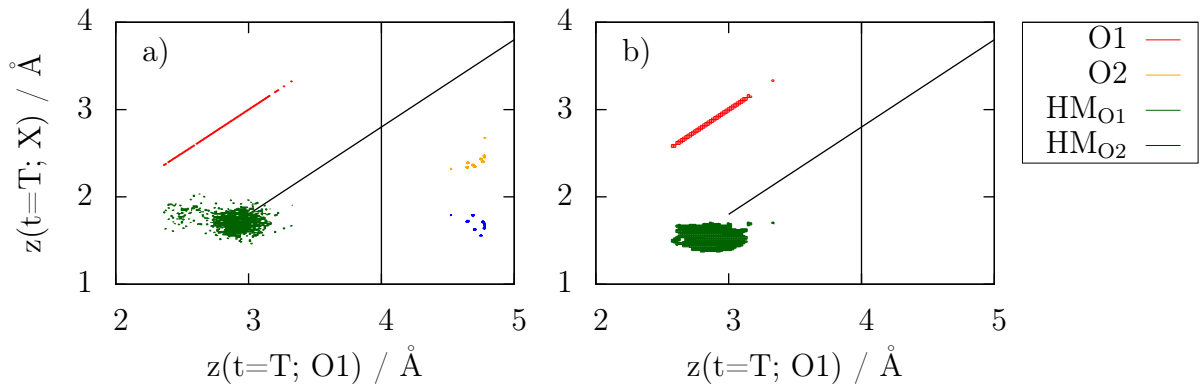


Abb. 6.58.: Verteilung des O1 und O2, sowie des zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1 für reines Wasser. Die betrachteten Systeme beinhalten 256 Wassermoleküle und haben eine Oberflächenladungsdichte von a) $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (C) und d) $\sigma = -7.54 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (D). Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

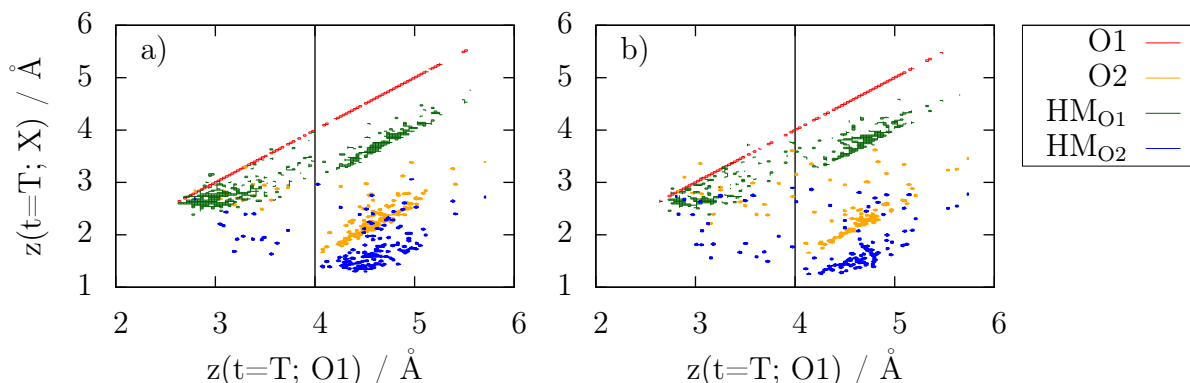


Abb. 6.59.: Verteilung des O1 und O2, sowie des zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1 für a) 5 Na⁺, 5 Cl⁻ (H) und b) 5 Na⁺, 2 Cl⁻ (J). Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle. Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

tionen vor.

Die übrigen beiden Mechanismen sind O2-mediert und durch die senkrechte Hilfslinie getrennt. Der Häufungspunkt (rechts) stellt den Fall dar, dass der Reaktionscluster die Distanz aus der zweiten Wasserschicht durch das O2 überbrückt. Der seltenere Fall ist, dass beide O1 und O2, in der ersten Wasserschicht gelöst sind und die Entladung von O2 mediert wird. Vergleicht man die typischen HM Distanzen der O1- und O2-medierten Entladungen bei koplanaren Konfigurationen, so zeigt sich, dass im Fall des O2 eine deutlich geringere Distanz eingenommen wird. O2 und HM nehmen also eine H-down Konfiguration ein.

Verringert man die Oberflächenladungsdichte (vgl. Abb. 6.57), zeigt sich verschiebt sich das Gewicht für die einzelnen Entladungsmechanismen. Die Entladungen aus der zweiten Wasserschicht finden nicht mehr statt. Weiterhin sind die Häufungspunkte der Verteilungen stärker lokalisiert und es gibt weniger Entladungen, die nicht eindeutig einem der Häufungspunkte zuzuordnen sind.

Eine weitere Absenkung der Oberflächenladungsdichte (vgl. Abb. 6.58), führt zu immer lokalisierteren Verteilungen und immer mehr Reaktionsmechanismen treten nicht mehr auf. Erst verschwindet die O2-medierte Entladung aus der koplanaren Clustergeometrie und zuletzt die O2-medierenden Entladungen.

Mit abnehmender Oberflächenladungsdichte ist die HM Verteilung zu immer kleineren Abständen (bis zu 1.3 Å) hin verschoben. Bei kleinen Oberflächenladungsdichten sind Entladungen demzufolge nur noch aus der H-down Konfiguration zu beobachten.

Es zeigt sich, dass die Entladungsmechanismen sensitiv gegenüber der scheinbaren Triebkraft sind. In Abb. 6.59 beobachtet man bei stöchiometrischen, sowie nichtstöchiometrischen Elektrolyten die gleichen Entladungsmechanismen wie in reinem Wasser. Abb. 6.60

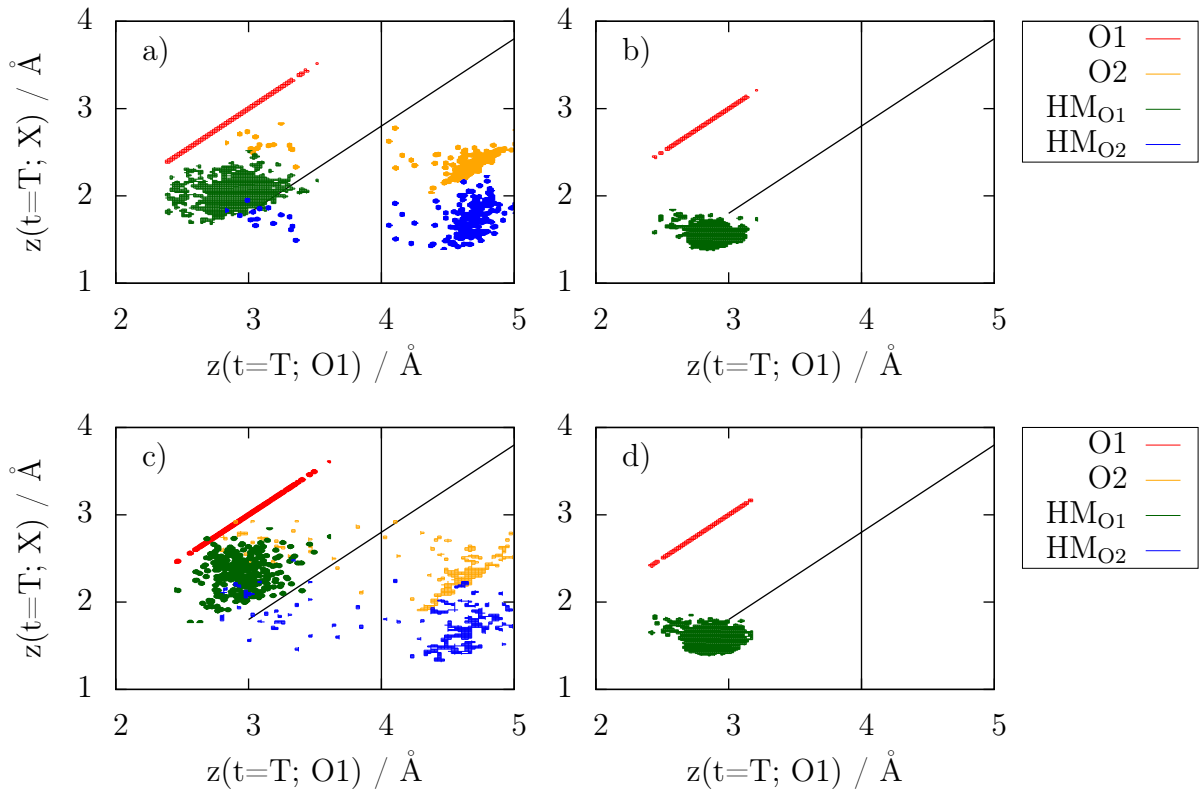


Abb. 6.60.: Verteilung des O1 und O2, sowie des zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1 für a) 1 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (R), b) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -11.28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (S), c) 2 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -18.80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (U) und d) 4 Cl_{ads}^- bei $\sigma = -15.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (V). Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle. Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

hingegen veranschaulicht die restriktive Wirkung von Ladungsdefekten auf die Entladungsmechanismen, ebenso wie die "Reaktivierung" einzelner Entladungsmechanismen durch erhöhte homogene Oberflächenladungsdichte.

Zuletzt ist in Systemen mit Kationenüberschuss in Abb. 6.61 kein Unterschied mit anderen Systemen bei hoher scheinbarer Triebkraft festzustellen. Die starke Tendenz, in diesen Systemen ein neues O2 kurz vor der Entladung auszuwählen, drückt sich also nicht grundsätzlich in den ablaufenden Reaktionsmechanismen aus.

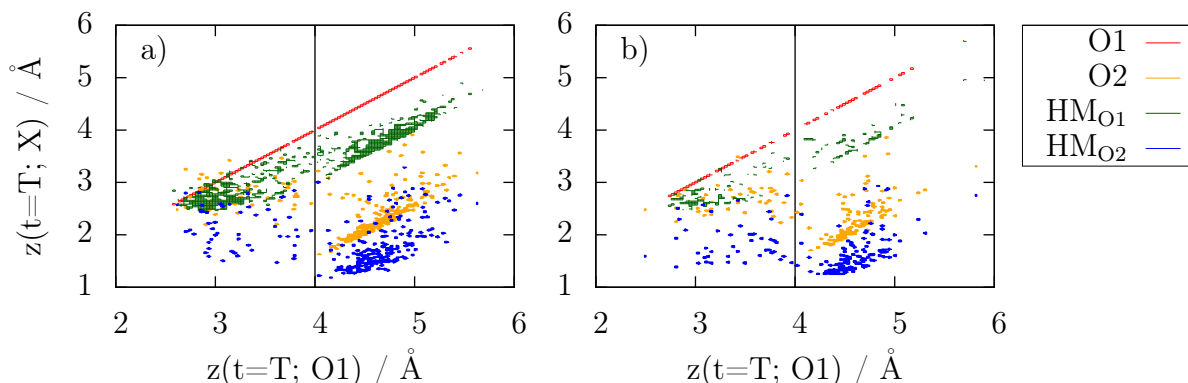


Abb. 6.61.: Verteilung des O1 und O2, sowie des zugehörigen HM Atoms in Abhängigkeit der Distanz zwischen Oberfläche und O1. Die betrachteten Systeme beinhalten 512 Wassermoleküle und a) ein bzw. b) fünf gelöste Kationen. Die eingezeichneten Linien grenzen die einzelnen Entladungsmechanismen ab.

Um eine abschließende Übersicht der verschiedenen Systeme und ihrer präferierten Entladungsmechanismen zu erstellen wird die folgende Reihenfolge für die vier Mechanismen definiert:

- I O1-medierte Entladung aus der ersten Wasserschicht
- II O2-medierte Entladung aus oberflächennormaler Geometrie
- III O1-medierte Entladung aus der zweiten Wasserschicht
- IV O2-medierte Entladung aus koplanarer Geometrie

Die Reihenfolge ist nach der relativen Häufigkeit der jeweiligen Mechanismen gewählt. Diese lassen sich aus Abb. 6.62 und Abb. ?? entnehmen. Es lässt sich sagen, dass bei geringer scheinbarer Triebkraft ausschließlich der Mechanismus I realisiert wird. Mit zunehmender scheinbarer Triebkraft bilden sich sukzessive die anderen Mechanismen aus und gewinnen an Bedeutung. Elektrolyte beeinflussen den Reaktionsmechanismus näherungsweise nicht, mit der Ausnahme gelösten Anionen, welche durch ihre verringerte scheinbare Triebkraft zu einem Übergang zum Mechanismus I führen. Heterogene Oberflächenladungen führen schnell zu einem Verlust von Reaktionsmechanismen. Erhöhte homogene Oberflächenladungsdichten ermöglichen in dieser Situation in geringem Maße eine Reaktivierung dieser Mechanismen.

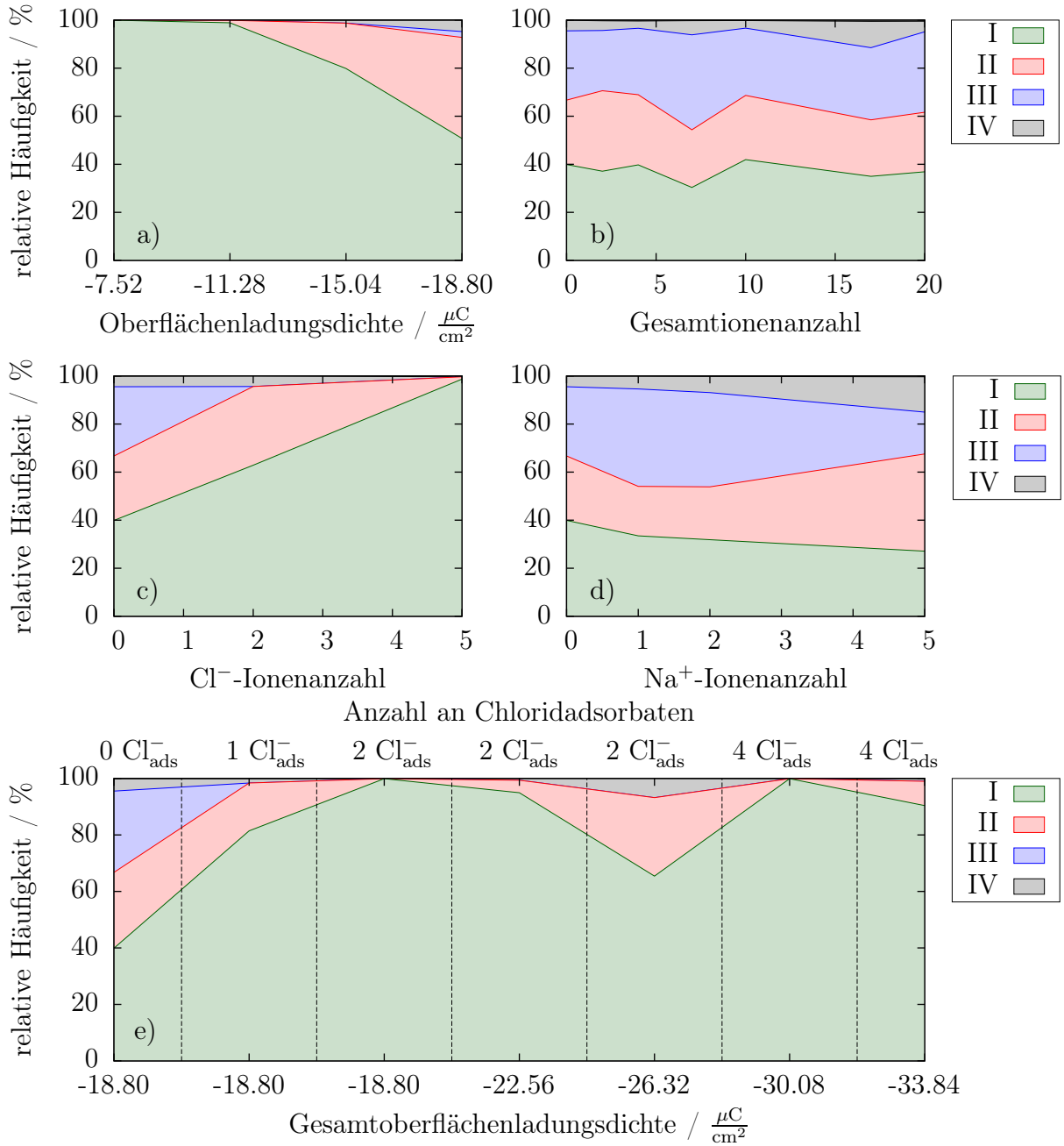


Abb. 6.62.: Relative Häufigkeit der vier Reaktionsmechanismen gegen a) die Oberflächenladungsdichte bei reinem Wasser (A-D) und b-d) die Ionenanzahl für b) stöchiometrische und nichtstöchiometrische Elektrolyte (E-K), c-d) Einzelionenelektrolyte (E,L-Q) und e) variierte Zusammensetzungen der Oberflächenladung (E,R-W).

6.5.6. Zusammenfassung

Es konnte anhand von geometrischen Betrachtungen gezeigt werden, dass es vier qualitativ unterschiedliche Entladungsreaktionen gibt. Drei davon lassen sich aus der Distanzverteilung des Entladekandidaten zur Oberfläche zum Entladezeitpunkt unterscheiden. Es wird unterschieden, an welchem der Sauerstoffatome der Entladekandidat HM gebunden ist. Demzufolge lassen sich Entladungsreaktionen in O1- und O2-medierte Reaktionen kategorisieren. Für beide Kategorien ist zu beobachten, dass bei hoher scheinbarer Triebkraft Entladungen stattfinden können, während sich O1 in der zweiten Wasserschicht bzw. zwischen erster und zweiter Wasserschicht aufhält. Im Falle von O2-medierten Entladungen ist der Protonencluster oberflächennormal ausgerichtet und das O2 überbrückt die große Distanz. Bei O1-medierten Entladungen entlädt der Entladekandidat ohne Überbrückung direkt aus der zweiten Schicht. Quantitativ, im Rahmen des Modells, ist festzustellen dass unter allen Bedingungen die O1-medierte Entladung aus der ersten Wasserschicht der häufigste Mechanismus ist. Darauf folgt die O2-medierte Entladung, bei der sich das O1 Atom in der zweiten Wasserschicht befindet. Die O2-medierte Entladung aus koplanarer Geometrie tritt etwa gleich häufig bei hoher scheinbarer Triebkraft auf, ist aber für geringe oder intermediäre scheinbare Triebkräfte irrelevant. Eine Randerscheinung ist die O1-medierte Entladung aus der zweiten Wasserschicht.

Geringe scheinbare Triebkräfte bedürfen einer H-down Konfiguration für die Entladung, während hohe scheinbare Triebkräfte Entladungsreaktionen an beliebigen Punkten auf der Oberfläche realisieren. Dabei folgt die Verteilung der Entladepunkte der Wasserstoffstruktur in der ersten Wasserschicht. Hohe scheinbare Triebkräfte führen auch bevorzugt zu einer oberflächennormalen Orientierung des Protonenclusters zum Entladezeitpunkt, während geringe scheinbare Triebkräfte zu bevorzugt koplanaren Geometrien führen.

Für die O2 Diskontinuität (vgl. Kap. 6.4.3) zeigt sich, dass in den meisten Systemen wenige Zeitschritte vor der Entladung ein neuer O2 Partner mit großer Distanz zur Oberfläche gewählt wird. Dies zeugt von der Desolvatation des Reaktionsclusters vor der Entladung und ist daher eine zufällige Koinzidenz mit der Entladungsreaktion. Für Systeme, die mehr Kationen als Anionen gelöst haben, zeigt sich mit etwa gleicher Ausprägung der umgekehrte Fall, nämlich dass neue O2 Partner in der ersten Schicht gewählt werden, um die Distanz zur Oberfläche zu verringern. Der lokale Einfluss der unspezifisch adsorbierten Kationen hindert den Protonencluster daran die Oberfläche zu erreichen. Dadurch wird ein solcher O2 Wechsel begünstigt.

7. Diskussion

Die Untersuchung der Protonenentladung an Platinoberflächen zeigte, durch die geometrische Analyse eines Ensemble von Entladungsreaktionen, bis zu vier distinkte Entladungsmechanismen. Für diese Kategorisierung sind primär die relativen Positionen der schweren Atome des Protonenclusters (O1 und O2) von Bedeutung. Da die Geometrie des Zundelclusters dergestalt ist, dass O1 immer das hydroniumartigere Sauerstoffatom ist, ist die Beobachtung, dass das entladene Proton (HM) zum Zeitpunkt der Entladung sowohl an O1 als auch an O2 gebunden sein kann, von entscheidender Bedeutung. Darauf beruht die Aufteilung in O1 bzw. O2 mediierte Entladungsreaktionen. Für jede der beiden Klassen treten unterschiedliche charakteristische Entladungsmechanismen auf.

Der Protonencluster muss für eine vollständige Entladungsreaktion bei ausreichender scheinbarer Triebkraft keine geometrischen Vorbedingungen erfüllen, wie z. B. die Winkelverteilung des $\overrightarrow{\text{O1O2}}$ Vektors zum Entladezeitpunkt belegt. Die scheinbare Triebkraft beschreibt den Antrieb der den Protonenkomplex in den ersten beiden Wasserschichten zur Entladung bringt. Diese kann sich von der elektrostatischen Triebkraft der Metalloberfläche unterscheiden. Ein Grund für das Fehlen von geometrischen Vorbedingungen liegt in der Orientierung der Wassermoleküle in der ersten Kontaktschicht bei hohen scheinbaren Triebkräften. Während bei geringer scheinbarer Triebkraft das Wasser in der ersten Kontaktschicht koplanar zur Oberfläche ausgerichtet ist und für eine Entladung erst eine H-down Konfiguration des Protonenclusters eingenommen werden muss, ist das Wasser in Systemen mit hoher scheinbarer Triebkraft bereits zur Oberfläche "vororientiert". Die H-down Konfiguration wird von der Wasserschicht bereits ohne die Anwesenheit des Protonenclusters eingenommen. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da die erste Wasserschicht im Vergleich zu den entfernteren Wasserschichten stärker strukturiert ist und eine geringere Mobilität aufweist.

Eine Unterscheidung zwischen O1 und O2 mediierten Entladungen zusammen mit Entladungen aus der ersten und zweiten Wasserkontaktschicht ergibt eine Gesamtzahl von vier möglichen Entladungsmechanismen. Bereits in vorangegangenen Arbeiten mit dem verwendeten Modell konnten zwei verschiedene Entladungsmechanismen gezeigt werden [14, 35, 48]. Es wurde zwischen konzertierten und schrittweisen Mechanismen unterschieden. Die atomaren Details der Reaktion blieben in diesen Untersuchungen jedoch unklar.

Die schrittweisen Entladungen in bisherigen Untersuchungen lassen sich gut mit den O1 mediierten Entladungen aus der ersten Schicht erklären. Dabei befindet sich der Protonencluster in der ersten Kontaktschicht des Wassers. Der Zustand des Clusters ist hauptsächlich durch einen Hydroniumzustand bestimmt. Dies zeigte sich bereits in einer jüngeren Arbeit (siehe Referenz zu Beginn der Diskussion) und wird durch die Desolvationsbeobachtungen in der vorliegenden Arbeit gestützt. Demnach desolvatisiert in Systemen mit geringer scheinbarer Triebkraft das Hydroniumion, während hohe scheinbare Triebkräfte den ganzen Protonencluster als Einheit stabil halten und so das Zundelion desolvatisiert wird. Die Autokorrelation der beteiligten Teilchen zeigt, dass die Identitäten des Hydroniumions vor der Entladung für ca. 50-100 Femtosekunden keine Änderung erfahren. Auf ähnlicher Zeitskala findet die Desolvation des Hydroniumions statt, die Ausrichtung des zu entladenden Protons in eine H-down Konfiguration sowie die Zustandskopplung des Protons mit der Platinoberfläche. Somit kann man fast sicher davon ausgehen, dass der Protonencluster bei geringer Triebkraft permanent im adiabatischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht.

Falls eine Reaktionsbarriere für diese quasistationäre Reaktion existiert, so wird in dem verwendeten Modell diese durch die Umgebung überwunden, ähnlich wie es beim Grotthuss Mechanismus für den Übergang von hydronium- zu Zundelion und zurück zu beobachten ist. In einer jüngeren Arbeit [83] wurden bereits Energiebarrieren mit Hilfe von Arrheniusplots bestimmt. Gerade bei geringer scheinbarer Triebkraft zeigte sich eine größere Energiebarriere als bei hoher scheinbarer Triebkraft. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen hingegen vermuten, dass die großen Reaktionszeiten nicht Ausdruck einer großen Energiebarriere sind, sondern sich nur durch die langsame Dynamik der Lösungsumgebung ergeben.

Im Unterschied zu den schrittweisen Entladungsreaktionen kann man für konzertierte Entladungsreaktionen deutliche Hinweise für eine Energiebarriere finden. Die Dynamik der Clusteratome ist vor der Entladung im Gegensatz zu Entladungen bei geringer scheinbarer Triebkraft größer als zu jeder anderen beobachteten Zeit. Die Desolvation betrifft den ganzen Protonencluster (H_5O_2^+) als Einheit statt nur das Hydroniumion und die Kopplung mit der Oberfläche ist nahezu instantan im Rahmen der vom Modell auflösbaren Zeitskala. Die Desolvation findet im Zeitraum von Subfemtosekunden bis zu einigen Femtosekunden statt. Die hohe scheinbare Triebkraft ermöglicht somit dem Protonencluster bis unmittelbar vor der Entladung eine hohe Dynamik und Freiheit seiner Bewegung, wie die Autokorrelation der verschiedenen Teilchen des Protonenclusters belegt. Die Entladungsreaktion findet im Anschluss spontan ohne lange Vorankündigung statt. Dies ist typisch

für eine chemische Reaktion, in welcher der Reaktant die für die Überschreitung der Barriere nötige Energie in Form von kinetischer Energie selbst aufbringt. Dies wird belegt durch die Beobachtung, dass die Reaktionszeiten kleiner werden je größer die scheinbare Triebkraft ist. Es steht dann mehr kinetische Energie zur Verfügung. Die hohe Dynamik ist Hauptursache dafür, dass ein konzertierter und nicht schrittweiser Mechanismus vorliegt. Ebenfalls förderlich ist, dass durch die hohe Bewegungsfreiheit eine größere Anzahl von Entladungsmechanismen stattfinden kann. Die wichtigste, nach der oben diskutierten, ist hier die O2 mediierte Entladung aus der zweiten Wasserschicht.

Liegen die Bedingungen günstig, so kann O1 aus der zweiten Wasserschicht einen Interaktionspartner in der ersten Wasserschicht wählen und innerhalb weniger Femtosekunden eine Entladungsreaktion durchführen. Derartige Entladungsreaktionen verringern durch ihre besonders schnelle Reaktion die mittlere Entladezeit signifikant. Geometrische Betrachtungen zeigen, dass dabei nicht nur die neu gebildete Pt-H Bindung stark ausgelenkt ist, sondern auch eine OH-Bindung in einem der verbleibenden Wassermoleküle. Die Reaktion hinterlässt also ein großes Maß an kinetischer Energie in den Produkten. Dies ist ein klares Zeichen für eine überwundene Energiebarriere.

Ähnlich verhält es sich mit der O1 mediierten Entladung aus der zweiten Wasserschicht. Hier ist aufgrund der großen Distanz des Protons, welches sich zwischen erster und zweiter Schicht befindet, viel Energie für die Entladung notwendig. Die teilweise große Distanz zwischen entladendem Proton und der Platinoberfläche kann auf die starke Wechselwirkung des Protonenclusters mit der Oberfläche zurückgeführt werden. Durch die Beschränkung des Modells auf eine saubere (H_{upd} freie) Oberfläche kann angenommen werden, dass die Wechselwirkung durch das Modell überschätzt wird. In einer realistischeren Repräsentation ist zu erwarten, dass derart extreme Entladebedingungen nicht mehr beobachtbar sind oder zumindest vernachlässigbaren Anteil haben. In Systemen in denen die Oberfläche teilweise blockiert ist und die scheinbare Triebkraft dennoch hoch ist, wie z. B. in Elektrolytlösungen, deutet sich an, dass diese Art der Entladung eine relevante Alternative bedeutet. Durch diesen Mechanismus könnte es vermieden werden den Cluster in die erste Wasserschicht zu transportieren, in der ansonsten womöglich eine energetisch ungünstige Interaktion mit Kationen in Kauf genommen werden müsste.

Der vierte Entladungsmechanismus ist die O2 mediierte Entladung aus der ersten Wasserschicht. Dieser Mechanismus fällt heraus, da er von den meisten Analysen, wie z. B. der Winkelverteilung des Protonenclusters vor der Entladung, nicht von der O1 mediierten Entladung aus der ersten Schicht unterschieden werden kann. Die Winkelverteilung stützt somit nur drei der vier vorgeschlagenen Entladungsmechanismen, zudem zeigen sich nur in wenigen Systemen relevante Beiträge zur Protonenentladung durch diesen Mechanismus. Die O2 mediierte Entladung aus der zweiten Schicht ist daher vermutlich weniger

ein unterscheidbarer Reaktionsmechanismus, sondern ist vielmehr Ausdruck der hohen Dynamik des Protonenclusters und seiner hohen Bewegungsfreiheit vor der Entladung. Statistische Fluktuationen begünstigen dabei in einigen Fällen O2 mediierte gegenüber den O1 mediierten Entladungen.

Neben den schnellen konzertierten und den langsamen schrittweisen Entladungsreaktionen wurden in dieser Arbeit Hinweise auf eine dritte Kategorie gefunden, welche als "intermediär" bezeichnet wird. Die zugrundeliegende Beobachtung baut auf den Autokorrelationsfunktionen der am Protonenkomplex beteiligten Teilchen auf. Intermediäre scheinbare Triebkräfte führen einerseits zu einer schnelleren Dynamik als bei geringen scheinbaren Triebkräften und weisen andererseits im Gegensatz zu hohen scheinbaren Triebkräften eine monotone Zunahme der Dynamik auf. In Systemen mit hoher scheinbarer Triebkraft nimmt die Dynamik auf einer Zeitskala von 10 Femtosekunden vor der Entladung ab, um dann auf der Skala von einigen Femtosekunden sprunghaft anzusteigen. Diese Stagnation wird vermutlich in der zweiten Wasserschicht verursacht. Entweder rührt sie von dem Übergang aus dem homogenen Bulk-Wasser in die strukturierte zweite Wasserschicht oder sie ist Ausdruck des erschwerten Eintritts in die erste Wasserschicht. Bei hoher scheinbarer Triebkraft scheint sich hier eine Transportlimitierung einzustellen, welche zu einer kurzen Verzögerung führt, während intermediäre Triebkräfte einen stetigeren Transport bis zur ersten Wasserschicht ermöglichen.

Der Einfluss von Ionen auf die Entladungsreaktion stellt sich als fast ausschließlich retardierend heraus. Dabei sind nicht alle Beobachtungen gut mit der durch die Oberflächenladung hervorgerufenen Triebkraft korreliert. Heterogene Ladungsdefekte modelliert durch adsorbierte Anionen beispielsweise führen zu einer Verschiebung des Entladungsmechanismus von konzertiert zu schrittweise, selbst wenn die Gesamtoberflächenladungsdichte hoch bleibt. Dies wird klar durch die Zeitabhängigkeit der Reaktionskoordinate relativ zur Entladung. Diese ist vergleichbar zu jener bei reinem Wasser mit geringer Oberflächenladungsdichte, für welche eine schrittweise Entladung bereits in den genannten früheren Arbeiten (siehe Referenzen zu Beginn der Diskussion) nachgewiesen wurde. Auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit, also den Transport zur Oberfläche und der anschließenden Entladung, hat die Einführung von derartigen Ladungsdefekten keinen Einfluss, jedoch ist ein langsamerer Reaktionsmechanismus feststellbar. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit der Begriff der "scheinbaren" Triebkraft eingeführt, für welchen eine eindeutige Korrelation mit dem beobachteten Mechanismus für alle untersuchten Eigenschaften gezeigt werden konnte. Ein konzertierter Entladungsmechanismus ist gegeben, wenn die scheinbare Triebkraft hoch ist. Bei geringer scheinbarer Triebkraft ist der beobachtete Entladungsmechanismus schrittweise. Es zeigte sich, dass stöchio-

metrische und nichtstöchiometrische Elektrolytlösungen die scheinbare Triebkraft nicht beeinflussen. Durch die hohe Oberflächenladungsdichte in diesen Systemen ergab sich somit eine hohe scheinbare Triebkraft. Einzelionensysteme, in denen ausschließlich Kationen gelöst sind, haben ebenfalls keinen Einfluss auf die scheinbare Triebkraft. Dagegen führen Einzelionensysteme mit gelösten Anionen zu einer verringerten scheinbaren Triebkraft. Auf ähnliche Weise bewirken heterogene Ladungsdefekte der Oberfläche ebenfalls eine Verringerung der scheinbaren Triebkraft. Für derartige Systeme ist als Besonderheit festzustellen, dass obwohl stärkere heterogene Ladungsdefekte zu immer langsameren (schrittweise verlaufenden) Entladungsmechanismen führen, die Gesamtentladezeit im Rahmen des Fehlers identisch zu dem System mit reiner Oberfläche bleibt. Dies lässt sich nur durch einen schnelleren Transport zur Oberfläche erklären. Ein Grund für einen derart beschleunigten Transport könnte der Struktureinfluss der heterogenen Oberflächenladung auf das Wasser sein. Je mehr heterogene Ladungen sich auf der Oberfläche befinden, desto mehr unterscheidbare Wasserstoffschichten sind im System beobachtbar, ein klares Zeichen für eine gerichtete Struktur des Wassers. Diese weit reichende Struktur könnte den Grotthuss Transport zur Oberfläche stärker richten, wodurch der Protonenkomplex die Oberfläche schneller erreicht.

Neben geringer Oberflächenladungsdichte werden geringe scheinbare Triebkräfte in Systemen mit gelösten und adsorbierten Anionen beobachtet. Bei den gelösten Anionen liegt der Grund wahrscheinlich in dem Gegenfeld, welches durch ihre Verteilung erzeugt wird. Die Anionen maximieren den Abstand zur ebenfalls negativ geladenen Oberfläche und befinden sich damit fast ausschließlich weiter von der Oberfläche entfernt als als der Protonencluster kurz vor der Reaktion. Damit befindet sich der Protonencluster zwischen zwei durch die periodischen Randbedingungen unendlich ausgedehnten Ladungsverteilungen und erfährt im Mittel nur einen schwachen Feldgradienten in Richtung Oberfläche.

Bei Ladungsdefekten beobachtet man eine Versteifung der Wassermoleküle in der Umgebung der Defekte, welche zu einer Retardierung der Entladungsreaktion führen kann. Gelöste Kationen befinden sich aufgrund der attraktiven Wechselwirkung mit der Oberfläche vorwiegend in der ersten Kontaktschicht des Wassers. Sie retardieren zwar den Transport des Protonenclusters zur Oberfläche durch die Abschirmung der Oberflächenladung, wie der mittlere Dipolvektor des Bulk-Wassers zeigt, aber sie beeinträchtigen die Entladungsreaktion nicht. Der Struktureinfluss der Kationen ist nicht so groß wie jener der adsorbierten Anionen und trägt auch nicht zum Protonentransport bei, wie die längere Entladezeit beweist. Der geringere Struktureinfluss lässt sich zum einen auf die höhere Mobilität und zum anderen auf die unterschiedliche Größe im Vergleich zum Anion zurückführen. Das Dichteprofil von Wasser zeigt bei Kationen eine deutlich geringere

Abweichung von reinem Wassers als bei adsorbierten Anionen.

Generell führen gelöste Ionen zu einer Minderung des elektrischen Feldes in der Bulk-Region des Wassers. Dies zeigt sich in der Dipolverteilung der entsprechenden Wassermoleküle, die direkt auf das äußere Feld reagieren. Auf die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit haben Elektrolyte daher eine stärkere retardierende Wirkungen als eine verringerte scheinbare Triebkraft und die damit verbundene langsamer ablaufende Entladungsreaktion. Die Reaktionsratenminderung von Kationen und Anionen in Lösung trägt in stöchiometrischen Elektrolyten geringer Konzentrationen unabhängig voneinander bei. Bei hohen Konzentrationen führt die veränderte Ionenverteilung im System zu einer komplizierteren Retardierung durch die Ionen. Dabei ist die kombinierte Retardierung immer kleiner gleich der Summe der Retardierung der einzelnen Ionenspezies.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis zu vier disjunkte atomare Reaktionsmechanismen auftreten können, nach denen die Entladung stattfinden kann. Entladungsreaktionen können sowohl aus der ersten als auch der zweiten Wasserschicht erfolgen. Bei Entladungen aus der ersten Kontaktschicht liegt der Zundelkomplex in einer koplanaren Orientierung vor, während bei Entladungen aus der zweiten Schicht eine oberflächennormale Ausrichtung vorliegt, durch die eine besonders schnelle Entladung möglich wird. Die verschiedenen Mechanismen tragen in verschiedenen Systemen zu unterschiedlichen Teilen zur Gesamtentladezeit bei.

Maßgeblich für die Geschwindigkeit der Entladungsreaktion ist die scheinbare Triebkraft. Sie bestimmt auch welche Reaktionsmechanismen möglich sind. Elektrolytlösungen bewirken im Allgemeinen eine Retardierung des Transportes zur Oberfläche, jedoch weisen sie die gleichen Entlademechanismen auf wie Referenzsysteme mit reinem Wasser und haben demzufolge die gleiche scheinbare Triebkraft. Ladungsdefekte in Form von adsorbierten Anionen hingegen fördern den Transport zur Oberfläche, während sie gleichzeitig die Entladungsreaktion stark verlangsamen und die Zahl der möglichen Reaktionswege reduzieren. Die scheinbare Triebkraft ist herabgesetzt.

A. Anhang

A.1. Speicherorte

Alle Daten der dynamischen Simulationen sind im Verzeichniss:

/imports/dd13/TheoDue/jwiebe/dischargesimulations

zu finden. Die verschiedenen Systeme sind in den Ordnern "simsysX" abgelegt. Wobei X eine Zahl zwischen 1 und 29 ist und den Systeme eindeutig zugeordnet ist. Der Zusammenhang zwischen X und der Systemzuordnung eingeführt in Kap. 4 ist der zweiten Spalte der Tabelle Tab. A.1 zu entnehmen. Die Inputfile Dateien für die jeweiligen Systeme sind in **./simsysX/s50** zu finden. Die binär gespeicherten Gesamttrajektorien sind durch die Datenbank in **./simsysX/db** verwaltet. Zur genaueren Untersuchung des Entladevorganges sind Trajektorien in **./simsysX/newdb** abgelegt, welche nur einige 100 Femtosekunden vor der Entladung beginnen und kleinschrittig (jeden Zeitschritt) die Entladetrajektorie festhalten. Die Speicherorte der zu den Trajektorien gehörenden Logdateien sind in Tab. ?? angegeben. Die Logdateien der einschrittigen Entladungstrajektorien sind in **./newdb_s06** zusammengefasst.

Die Gleichgewichtsrechnungen und die Erzeugung der Startkonfigurationen wurde auf dem Pc "fermi" durchgeführt. Somit sind die entsprechenden Dateien unter

fermi:/home/jwiebe/Simulationen

zu finden. Die Speicherorte der einzelnen Systeme ist nach dem selben Schlüssel zu finden wie oben bei den die Simulationen oben (siehe Tab. A.1). Input Dateien finden sich in **./simsysX/s50**, die Logdateien unter **./simsysX/execute**. Die erzeugten Startkonfigurationen finden sich unter **./dischargetraj/simsysX/restarts**.

Gleichgewichtsrechnungen lassen sich aus den Verzeichnissen **./simsysX/** durch das Aufrufen der lokalen "gridstart"-Datei. Diese Datei hat für die unterschiedlichen Systeme verschiedene Endungen. Als Eingabeparameter ist die gewünschte Anzahl zu erzeugen-

ID (System)	SpeicherortID	Speicherort der Logdateien
A	1	./simsys1/s06
B	4	./simsys4/s06
C	2	./simsys2/db
D	3	./simsys3/s06
E	5	./simsys5/s06
F	23	./simsys23/s06
G	24	./simsys24/s06
H	15	./simsys15/finished/proper_renamed/s06
I	8	./simsys8/finished/proper_renamed/s06
J	16	./simsys16/finished/proper_renamed/s06
K	7	./simsys7/finished/proper_renamed/s06
L	6	./simsys6/s06
M	28	./simsys28/finished/proper_renamed/s06
N	27	./simsys27/finished/proper_renamed/s06
O	29	./simsys29/s06
P	25	./simsys25/s06
Q	26	./simsys26/s06
R	12	./simsys12/s06
S	17	./simsys17/db
T	18	./simsys18/s06
U	19	./simsys19/s06
V	21	./simsys21/s06
W	22	./simsys22/s06

Tab. A.1.: Verknüpfung der SystemID und der speicherortbestimmenden ID.

den restarts anzugeben, z. B. **gridstart-512water 100** für 100 restarts. Im Verzeichnis **./dischargetraj/simsysX/** lassen sich auf ähnliche Weise die Entladungstrajektorien starten. Die ausführbare Datei heißt hier entweder auch "gridstart" und endet mit ".qsuber" oder wird nur mit "q." und einer systemspezifischen Endung bezeichnet.

B. Literaturverzeichnis

- [1] J. Tafel, Zeitschrift für physikalische Chemie **50**, 641 (1905).
- [2] D. Marx, M. Tuckerman, J. Hutter, and M. Parinello, Nature **397**, 601 (1999).
- [3] N. Agmon, J. Phys. Chem. A **109**, 13 (2005).
- [4] G. Voth, Acc. Chem. Res. **39**, 143 (2006).
- [5] D. Marx, Chem. Phys. Chem. **7**, 1848 (2006).
- [6] D. Marx, A. Chandra, and M. Tuckerman, Chem. Rev. **110**, 2174–2216 (2010).
- [7] S. Schnur and A. Groß, Catal. Today **165**, 129 (2011).
- [8] J. Rehbein and B. Carpenter, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 20906 (2011).
- [9] E. Skúlason *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3241 (2007).
- [10] P. Quaino *et al.*, Electrochim. Acta **105**, 248 (2013).
- [11] P. Ferrin, S. Kandoi, A. Nilekar, and M. Mavrikakis, Surface Science **606**, 679 (2012).
- [12] T. Roman and A. Groß, Catal. Today **202**, 183 (2013).
- [13] A. Warshel and R. Weiss, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6218 (1980).
- [14] F. Wilhelm, W. Schmickler, R. Nazmutdinov, and E. Spohr, J. Phys. Chem. C **112**, 10814 (2008).
- [15] S. Sakong *et al.*, Chem. Phys. Chem. **13**, 3467 (2012).
- [16] O. Pecina and W. Schmickler, Chemical Physics **228**, 265 (1998).
- [17] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, and W. Schmickler, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 6992 (2011).
- [18] E. Santos, P. Quaino, P. Hindelang, and W. Schmickler, **649**, 149 (2010).
- [19] N. Markovic, B. Grgur, and P. Ross, J. Phys. Chem. B **101**, 5405 (1997).
- [20] G. Karlberg *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, (2007).

- [21] L. Doubova and S. Travatti, **467**, 164 (1999).
- [22] H. Ogasawara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **89**, (2002).
- [23] J. Clavilier, **107**, 211 (1980).
- [24] N. Markovic, M. Hanson, G. McDougall, and E. Yeager, **214**, 555 (1986).
- [25] G. Horányi, J. Solid State Electrochem. **2**, 237 (1998).
- [26] B. Berkes, G. Inzelt, W. Schuhmann, and A. Bondarenko, J. Phys. Chem. C **116**, 10995 (2012).
- [27] D. Strmcnik *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **2**, 2733 (2011).
- [28] A. Kornyshev, A. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup, J. Phys. Chem. B **107**, 3351 (2003).
- [29] N. Agmon, Chem. Phys. Lett. **244**, 456 (1995).
- [30] J. Lobaugh and G. Voth, **104**, 2056 (1995).
- [31] A. Hassanali *et al.*, **110**, 13723 (2013).
- [32] M. Karahka and H. Kreuzer, Biointerphases **8**, (2013).
- [33] U. Schmitt, J. Phys. Chem. B **102**, (1998).
- [34] G. Brancato and M. Tuckerman, J. Chem. Phys. **122**, (2005).
- [35] F. Wilhelm, W. Schmickler, and E. Spohr, J. Phys.: Condens. Matter **22**, (2010).
- [36] S. Walbran and A. Kornyshev, J. Chem. Phys. **114**, 10039 (2001).
- [37] R. Vuilleumier and D. Borgis, J. Chem. Phys. **111**, 4251 (1999).
- [38] Y. Tse, A. Herring, K. Kim, and G. Voth, J. Phys. Chem. C **117**, 8079 (2013).
- [39] Y. Peng and A. Voth, Biochim. Biophys. Acta **4**, 518 (2012).
- [40] B. Mai, K. Park, M. Duong, and Y. Kim, J. Phys. Chem. B **117**, 307 (2012).
- [41] D. Riccardi *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 16302 (2006).
- [42] U. Schmitt and G. Voth, J. Chem. Phys. **111**, 9361 (1999).
- [43] T. Day, A. Soudackov, M. Cuma, and U. Schmitt, J. Chem. Phys. **117**, 5839 (2002).
- [44] Y. Wu *et al.*, J. Phys. Chem. B **112**, 467 (2008).
- [45] E. Spohr, P. Commer, and A. Kornyshev, J. Phys. Chem. B **106**, 10560 (2002).

- [46] M. Eikerling, A. Kornyshev, and E. Spohr, *Adv. Polym. Sci.* **215**, 15 (2008).
- [47] E. Spohr, *J. Comput. Aided Mater. Des.* **14**, 253 (2007).
- [48] F. Wilhelm, W. Schmickler, R. Nazmutdinov, and E. Spohr, *Electrochim. Acta* **56**, 10632 (2011).
- [49] Z. Nagy, R. Kumar, Y. Peng, and G. Voth, *J. Phys. Chem. B* **118**, 8090 (2014).
- [50] D. Strmcnik *et al.*, *Electrochem. Commun.* **10**, 1602 (2008).
- [51] W. Li and M. Lane, *Electrochem. Commun.* **13**, 913 (2011).
- [52] A. Groß, *Surf. Sci.* **606**, 690 (2012).
- [53] T. Schmidt, P. Ross, and N. Markovic, **524-525**, 252 (2002).
- [54] Y. Gohda, S. Schnur, and A. Groß, *Faraday Discuss.* **140**, 233 (2008).
- [55] X. Xia and M. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3193 (1995).
- [56] M. Otani *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, (2008).
- [57] O. Sugino *et al.*, *Surf. Sci.* **601**, 5237 (2007).
- [58] G. Nagy, K. Heinzinger, and E. Spohr, *Faraday Discuss.* **94**, 307 (1992).
- [59] M. Otani *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3609 (2008).
- [60] T. Ikeshoji, M. Otani, I. Hamada, and Y. Okamoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20223 (2011).
- [61] J. Rossmeisl *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **466**, 68 (2008).
- [62] J. Filhol and M. Neurock, *Angew. Chem.* **45**, 402 (2006).
- [63] A. Michaelides, V. Ranea, P. Andres, and D. King, *Phys. Rev. Lett.* **90**, (2003).
- [64] M. Gallagher, A. Omer, G. Darling, and A. Hodgson, *Faraday Discuss.* **141**, 231 (2009).
- [65] N. Danilovic *et al.*, *J. Electroanal. Chem.* **78**, (2013).
- [66] R. Subbaraman *et al.*, **344**, 1256 (2011).
- [67] D. Strmcnik *et al.*, *Nat. Chem.* **5**, 300 (2013).
- [68] T. Fukuda and A. Aramata, **467**, 112 (1999).
- [69] T. Fukuda and A. Aramata, **440**, 153 (1997).
- [70] T. Schmidt, U. Paulus, H. Gasteiger, and R. Behm, **508**, 41 (2001).

- [71] J. Wang, N. Markovic, and R. Adzic, J. Phys. Chem. B **108**, 4127 (2004).
- [72] T. Roman and A. Groß, Phys. Rev. Lett. **110**, (2013).
- [73] I. Savizi and M. Janik, Electrochim. Acta **56**, 3996 (2011).
- [74] J. Wiebe and E. Spohr, Beilstein J. Nanotech. **5**, 973 (2014).
- [75] J. Wiebe, K. Kravchenko, and E. Spohr, Surf. Sci. **631**, 35 (2015).
- [76] M. Merrill and B. Logan, J. Power Sources **191**, 203 (2009).
- [77] T. Baimpos, B. Shrestha, S. Raman, and M. Valtiner, Langmuir **30**, 4322 (2014).
- [78] D. Strmcnik *et al.*, Nat. Chem. **1**, 466 (2009).
- [79] A. Jeremiasse, H. Hamelers, J. Kleijn, and C. Buisman, Environ. Sci. Technol **43**, 6882 (2009).
- [80] G. Gil *et al.*, Biosens. Bioelectron. **18**, 327 (2002).
- [81] E. Spohr, G. Toth, and K. Heinzinger, Electrochim. Acta **41**, 2131 (1996).
- [82] A. Godec *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 13566 (2010).
- [83] W. Schmickler, F. Wilhelm, and E. Spohr, Electrochim. Acta **101**, 341 (2013).
- [84] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2005), Vol. 13.
- [85] E. Spohr, J. Phys. Chem. **93**, 6171 (1989).
- [86] P. Ewald, Annalen der Physik **369**, 253–287 (1921).
- [87] H. Berendsen *et al.*, J. Chem. Phys. **81**, 3684–3690 (1984).
- [88] R. Durrett, *Probability: Theory and Examples* (Cambridge University Press, Cambridge, 2010), Vol. 4.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

“Computersimulation der Protonenentladung an elektrokatalytischen Platinoberflächen in wässrigen Lösungen”

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe. Des Weiteren wurde die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht.

Essen, Mai 2015

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Johannes Wiebe
Geburtsdaten: 04.07.1987 in Omsk
Nationalität: Deutsch

Studium:

04/2012 - laufend Promotion im Fachbereich theoretische Chemie
Betreuer: Prof. E. Spohr
Titel: "Computersimulation der Protonenentladung an elektrokatalytischen Platinoberflächen in wässrigen Lösungen"

04/2010 - 03/2012 Studium M. Sc. Physik, Universität Duisburg-Essen
Masterarbeit: "MD forcefield parameter optimisation from many particle configurations"

10/2006 – 03/2010 Studium B. Sc. Physik, Universität Paderborn
Bachelorarbeit: "Stabilitätsuntersuchung der kubischen AlN(001) Oberfläche mittels Dichtefunktionaltheorie"

Schulbildung:

08/2003 – 07/2006 Gymnasium Horn-Bad Meinberg
Abschluss: Abitur

Konferenzbeiträge:

572. WE-Heraeus-Seminar (2014), Bonn

"Proton discharge reactions on charged metal surfaces in aqueous solutions"

EMLG (2014), Rom (Italien)

"Proton discharge reactions on charged metal surfaces in aqueous solutions"

DFG-Forschergruppe FOR 1376 Workshop (2014), Ulm

„Computer Simulations of Proton Discharge Reactions on Metal Electrodes“

Neujahrskolloquium der Fakultät für Chemie und des Ortsverbandes Essen-Duisburg der GDCh (2014), Essen

„Computersimulation der Protonenentladung an Metallelektroden“

RESOLV: GSS Workshop (2013), Bochum

„Computer Simulation of Proton Discharge on Metal Electrodes“

RESOLV: Opening Symposium (2013), Bochum

„Proton discharge reactions on charged metal surfaces in aqueous solutions“

DFG-Forschergruppe FOR 1376 Workshop (2012), Ulm

„MD Simulation of Proton Discharge from Electrolyte Solutions“

Veröffentlichungen:

Surface Science, 2014, 631, 35-41:

"Electrolyte effects in a model of proton discharge on charged electrodes"

Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014, 5, 973-982:

"Double layer effects in a model of proton discharge on charged electrodes"

Journal of Crystal Growth, 2010, 312, 2892:

"Understanding the cubic AlN growth plane from first principles"